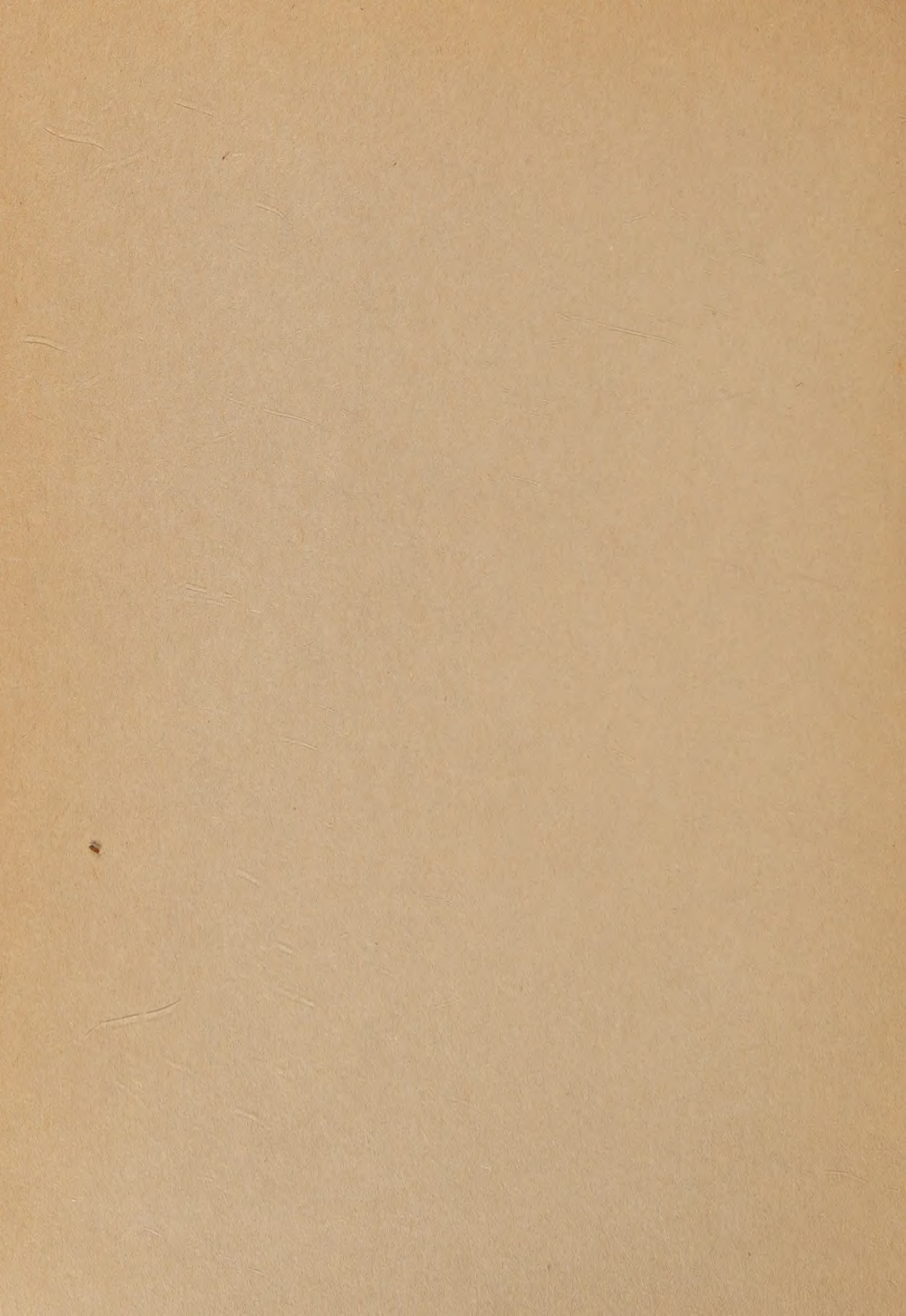


Über die Wechselwirkung
von Phosphinen bzw. Phosphiten
und Ringolefinen mit Nickel (0)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Klaus Jonas
aus Köln

1968





Digitized by the Internet Archive
in 2026



Über die Wechselwirkung
von Phosphenen bzw. Phosphiten
und Ringolefinen mit Nickel (0)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Klaus Jonas
aus Köln

1968



Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. H. Musso
Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 1968

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wilke im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Günther Wilke, danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Professor Dr.phil., Dr.rer.nat.e.h., Dr.rer.nat.h.c.,

Dr.rer.nat.h.c. Karl Z i e g l e r

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Musso danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

The following items should be kept in mind
and they should be kept in mind
in the following manner

These items should be kept in mind
and they should be kept in mind
in the following manner

The following items should be kept in mind
and they should be kept in mind
in the following manner

Herrn Dr. P. Heimbach danke ich sehr herzlich für seine freundschaftliche Unterstützung und viele fördernde Diskussionen.

Für die Vermessung und Interpretation der ^1H -NMR- und IR-Spektren sowie für die gaschromatographischen Analysen danke ich den Herren Dr. E.G. Hoffmann, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

There is a balance sheet for each month of the year 1914.
and a statement of the work done during the year 1914.

The following are the names of the persons who have been
connected with the work of the Society since its
organization in 1884, and who have been active in the
work of the Society since that time.

Meinen lieben Eltern



Abkürzungen

$\left. \begin{array}{l} \text{ttt} \\ \text{ttc} \\ \text{tcc} \\ \text{ccc} \end{array} \right\}$	CDT	=	$\left. \begin{array}{l} \text{all-trans-} \\ \text{trans,trans,cis-} \\ \text{trans,cis,cis-} \\ \text{all-cis-} \end{array} \right\}$	Cyclododecatrien-(1,5,9)
COD	=	cis,cis-Cyclooctadien-(1,5)		
COT	=	Cyclooctatetraen		
VCH	=	Vinylcyclohexen		
acac	=	Acetylacetonat		
CDT-Ni(O)	=	Cyclocodecatrien-Nickel(O)		
(COD) ₂ Ni(O)	=	Bis-cyclooctadien-Nickel(O)		
(COT) ₂ Ni(O)	=	Bis-cyclooctatetraen-Nickel(O)		
(COT Ni(O)) _n	=	Cyclooctatetraen-Nickel(O)		

Inhaltsübersicht

Allgemeiner Teil

Einführung

1

A. Darstellung und Charakterisierung von Ni(O)-Komplexen, die Cyclododecatrien enthalten

I. Die vier isomeren Cyclododecatriene-(1,5,9)

4

II. Ni(O)-cyclododecatriene-(1,5,9)

1. Hinweise auf ttc-CDT-Ni(O) und
tcc-CDT-Ni(O)

7

2. Das all-cis-CDT-Ni(O)

9

III. Monophosphit- und Monophosphin-Ni(O)-cyclododecatriene-(1,5,9)

12

IV. Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-cyclododecatriene-(1,5,9) und Bis-triphenylphosphin-Ni(O)-ccc-cyclododecatrien-(1,5,9)

19

B. Austauschvorgänge und Gleichgewichte bei Ni(O)-Komplexen, die Cyclododecatrien enthalten

I. Gleichgewichte zwischen den isomeren Ni(O)-cyclododecatrienen

25

II. Austauschvorgänge an Monophosphit- und Monophosphin-Ni(O)-cyclododecatrienen

31

III. Die Bildung von Bisphosphin-Ni(O)-cyclododecatrien aus Ni(O)-cyclododecatrienen und Gleichgewichte bei Bisphosphin-Ni(O)-cyclododecatrienen

37

IV.	^1H -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{O})$ -Komplexen, die Cyclododecatrien enthalten	45
V.	Diskussion der Austauschvorgänge im Zusammenhang mit der katalytischen Bildung von Cyclododecatrien	46
C.	<u>$\text{Ni}(\text{O})$-Komplexe gespannter Olefine</u>	
I.	Nickelkomplexe der Form $(\text{Olefin})_3\text{Ni}(\text{O})$	49
II.	Nickelkomplexe der Form $(\text{Olefin})_2\text{Ni}(\text{O})\text{PR}_3$	52
III.	Nickelkomplexe der Form $\text{Olefin-Ni}(\text{O})(\text{PR}_3)_2$	53
IV.	^1H -NMR-Spektren	56
V.	Die Verdrängung des Tricyclohexylphosphins vom Nickel mit Hilfe von Olefinen	59
D.	<u>Diskussion der Bindungsverhältnisse in $\text{Ni}(\text{O})$-Komplexen mit Olefinen und Phosphinen bzw. Phosphiten als Liganden</u>	64
E.	<u>Zusammenfassung</u>	75

Experimenteller Teil

=====

I.	<u>Darstellung und Reinigung von Ausgangsstoffen sowie Trocknung der verwendeten Lösungsmittel</u>	79
II.	<u>Analysenverfahren</u>	
1.	Bestimmung des Nickelgehaltes	81
2.	Bestimmung der organischen Liganden durch Verdrängung mit CO	81
3.	Molekulargewichtsbestimmung	82
III.	<u>Darstellung des ccc-Cyclododecatriens-(1,5,9)</u>	
1.	Hexabromcyclododecan	82
2.	Tribromcyclododecatrien	83
3.	ccc-Cyclododecatrien	83
IV.	<u>Darstellung der Ni(0)-cyclododecatriene-(1,5,9)</u>	
1.	tcc-CDT-Ni	84
2.	ccc-CDT-Ni aus ttt-CDT-Ni und ccc-CDT	85
V.	<u>Darstellung der Monophosphit- bzw. Monophosphin- Ni(0)-cyclododecatriene-(1,5,9)</u>	86
1.	Monophosphit-Ni-cyclododecatriene	86
2.	Mono-triphenylphosphin-Ni-cyclododecatriene	89
3.	Mono-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatriene	90

VI.	<u>Darstellung von Bisphosphin-Ni(0)-cyclododecatrien-(1,5,9) und Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-tc-cyclodecadien-1,5)</u>	93
1.	Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin und CDT bzw. CDD	93
2.	Umsetzung von Ni-cyclododecatrien mit Phosphinen	98
VII.	<u>Gleichgewichte zwischen den isomeren Ni-cyclododecatrien-(1,5,9)</u>	
	Umsetzung von ttt-CDT-Ni mit tcc-CDT	99
VIII.	<u>Austauschvorgänge an Monophosphit bzw. Monophosphin-Ni(0)-cyclododecatrien-(1,5,9)</u>	100
1.	CDT-Austauschvorgänge	100
2.	Phosphit- bzw. Phosphin-Austauschvorgänge	104
3.	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-ttc-CDT}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und tcc-CDT	105
IX.	<u>Die Bildung von Bisphosphin-Ni(0)-CDT aus Monophosphin-Ni(0)-CDT und Gleichgewichte bei Bisphosphin-Ni(0)-cyclododecatrien</u>	
1.1.	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$	106
1.2.	Erhitzen von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ in Benzol	107
1.3.	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ und ttt-CDT-Ni	107

2.1. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ aus $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$,
 $(C_6H_5)_3P$ und Bicyclohepten 108

2.2. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8-Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ aus
 $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$, $(C_6H_5)_3P$ und Bicyclo-
 heptadien 109

3. Umsetzungen von Ni-cyclododecatrienen mit
 $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ 109

4. Umsetzungen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$
 mit VCH bzw. ccc-CDT 110

5. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_2H_4$ aus $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttc-CDT$
 und Äthylen 112

X. Ni(O)-Komplexe gespannter Olefine

1. Tris(trans-cycloocten)Ni 112

2. Nickelkomplexe der Form (Olefin) $_2NiPR_3$

2.1. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(C_7H_{10})_2$ aus
 Tris(bicyclohepten)Ni 113

2.2. Umsetzungen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$
 mit Bicyclohepten bzw. dimerem Cyclo-
 pentadien 114

3. Nickelkomplexe der Form Olefin- $Ni(PR_3)_2$

3.1. $[(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ aus
 Tris(bicyclohepten)Ni 115

3.2. Umsetzungen von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ bzw.

$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$ mit gespannten
Olefinen

116

XI. Umsetzungen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CDT$ mit

$(C_6H_{11})_3P$ bzw. COD

120

Spektrenanhang

122

Literatur

124



A l l g e m e i n e r T e i l

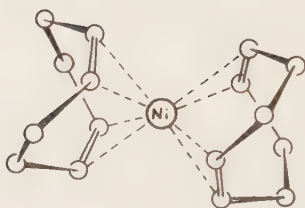
=====

Einführung

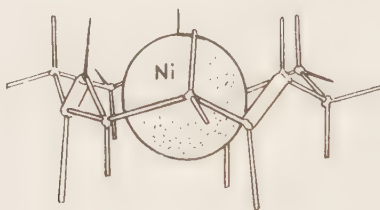
Im Jahre 1956 entdeckte G. Wilke ¹⁾ die cyclisierende Trimerisation von Butadien an typischen Ziegler-Katalysatoren zu Cyclododecatrien-(1,5,9). Später fand man, daß auch sogenanntes "nacktes Nickel" die Cyclotrimerisation zu vermitteln vermag ²⁾. Weitere Untersuchungen zeigten, daß durch Zusatz von z.B. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ zu "nacktem Nickel" Katalysatoren entstehen, die die Cyclotrimerisation in eine Cyclodimerisation zum Cyclooctadien-(1,5) umzulenken erlauben. ³⁾ Diese Cycloolefine, das Cyclooctadien-(1,5) und das all-trans-Cyclododecatrien-(1,5,9), haben die besondere Eigenschaft, mit Nickel(0) definierte Komplexe zu bilden. Dabei spielt offensichtlich deren Chelatwirkung eine wesentliche Rolle. Zur Darstellung solcher Übergangskomplexe gaben G. Wilke und M. Kröner ein neues Verfahren an, das darauf beruht, daß Metallsalze in Gegenwart entsprechender Komplexbildenden mit metallorganischen Verbindungen umgesetzt werden.

Auf diesem Wege erhält man z.B. durch Reduktion von Nickelacetylacetonat in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) mit Äthoxydiäthylaluminium das Bis-(cyclooctadien-(1,5))-nickel-(0) ⁴⁾.

Die Röntgenstrukturanalyse ⁵⁾ zeigt an, daß das Ni(0) im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung tetraedrisch von den vier Doppelbindungen der beiden COD-Moleküle umgeben ist. Das Ni(0) erreicht damit formal die Edelgaskonfiguration.



all-trans-Cyclododecatrien-(1,5,9) bildet mit Ni(0) einen tiefroten 1:1-Komplex, das ttr-CDT-Ni(0) ⁴⁾. Ebenfalls mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ⁶⁾ ließ sich zeigen, daß das Nickelatom im Ringzentrum steht und in trigonal planarer Hybridisierung mit den drei propellerartig angeordneten Doppelbindungen in Wechselwirkung tritt.



Die röntgenographische Strukturanalyse des all-trans-CDT ⁷⁾ selbst läßt erkennen, daß dessen Struktur im Einkristall praktisch identisch ist mit der des CDT im ttr-CDT-Ni(0) . Das Cyclododecatrien stellt von der Struktur her gesehen ein geradezu ideales Ligandensystem für ein Ni-Atom dar. Allerdings bleibt das Ni in diesem Komplex im Vergleich zum $(\text{COD})_2\text{Ni}$ koordinativ ungesättigt, d.h. es erreicht in der Außenschale maximal 16 Elektronen. Dementsprechend läßt sich die vierte Koordinationsstelle z.B. mit CO oder Phosphinen besetzen ⁴⁾.

Die an Katalysatoren des Ni(O) aus Butadien gebildeten Ringolefine cis,cis-COD-(1,5) und ttt-CDT-(1,5,9) bilden, wie erwähnt, definierte Ni(O) -Komplexe; das legt den Gedanken nahe, daß diese Komplexe selbst oder in abgewandelter Form eventuell Zwischenstufen der Katalyse darstellen. (Siehe auch "Zwischenkomplex der Zwölfringsynthese" ⁸⁾) - Die Trimerisation des Butadiens am Ni(O) -Katalysator führt jedoch nicht nur zum ttt-CDT , sondern es werden zwei weitere Isomere, das ttc-CDT und das tcc-CDT , gebildet. Das vierte mögliche Isomere, das all-cis-CDT , entsteht katalytisch nicht, es läßt sich aber aus dem all-trans-CDT darstellen ⁹⁾.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun zunächst untersucht werden, ob auch die anderen Isomeren des Cyclododecatriens wie das ttt-CDT definierte Komplexe mit Ni(O) zu bilden vermögen, d.h. erstes Ziel der Arbeit war die Herstellung der bislang nicht bekannten Komplexe ttc-CDT-Ni(O) , tcc-CDT-Ni(O) und ccc-CDT-Ni(O) . Weiterhin waren die entsprechenden Addukte von Phosphinen bzw. Phosphiten z.B. $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{Ni(O)-CDT}$ zu untersuchen. Anschließend sollte geprüft werden, ob derartige Komplexe als Zwischenstufen bestimmter Ausführungsformen der katalytischen Cyclotrimerisation von Butadien auftreten.

A. Darstellung und Charakterisierung von Ni(O)-Komplexen,
=====

die Cyclododecatrien enthalten

=====

I. Die vier isomeren Cyclododecatriene-(1,5,9)

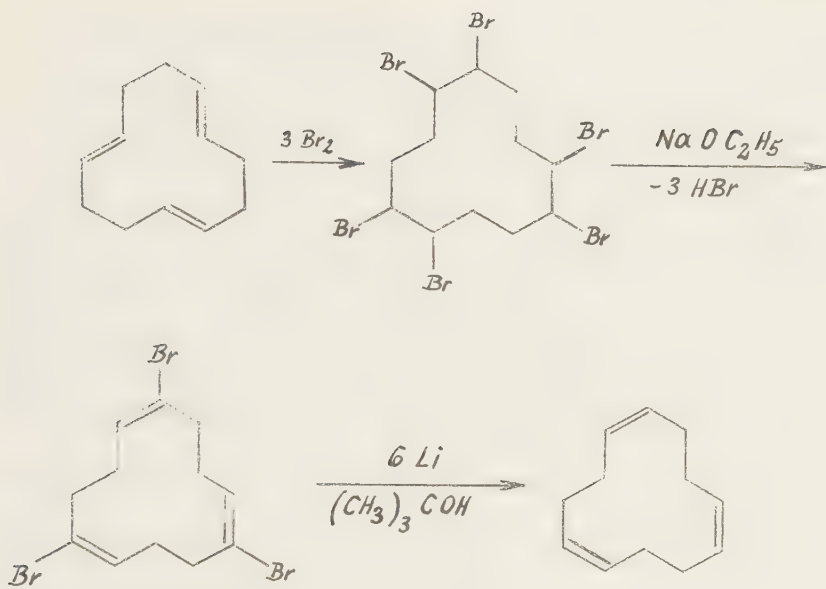
Die Cyclododecatriene-(1,5,9) ttt-CDT, ttc-CDT und tcc-CDT erhält man durch katalytische Trimerisation von Butadien an Übergangsmetallkatalysatoren ²⁾. Während an einem Titankatalysator ($\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) im wesentlichen das ttc-CDT entsteht (1,3 % VCH und COD, 88,5 % ttc-CDT, 3 % ttt-CDT neben 7,2 % höheren Oligomeren und Polybutadien), liefert "nacktes Nickel" ($\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) unter ähnlichen Bedingungen ein Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung:

8,9 % VCH, 5,4 % COD, 65,3 % ttt-CDT, 7,3 % ttc-CDT, 9,1 % tcc-CDT und 4 % destillierbare höhere Oligomere.

An einem Chromkatalysator ($\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) entsteht ein Reaktionsprodukt, das sich wie folgt zusammensetzt:

0,1 % COD, 46,7 % ttt-CDT, 32,6 % ttc-CDT und 20,7 % höhere Oligomere und Polybutadien.

Die Isolierung der isomeren Cyclododecatriene gelingt durch fraktionierte Destillation an wirksamen Kolonnen bzw. durch fraktionierte Kristallisation. Das all-cis-CDT stellte ich aus dem all-trans-CDT gemäß folgendem Reaktionsschema dar ⁹⁾:



Die Entbromierung mit Lithium ist mit einer teilweisen Isomerisierung des ccc-CDT zum tcc-CDT verbunden, so daß das erhaltene Reaktionsgemisch (80 % ccc-CDT, 20 % tcc-CDT) mehrmals aus Äthanol umkristallisiert werden muß. Das auf diesem Wege isolierte ccc-CDT war laut gaschromatographischer Analyse 98 %ig.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über physikalische bzw. spektroskopische Eigenschaften der vier Cyclododecatriene.

Tabelle 1

	ttt-CDT	tte-CDT	tec-CDT	ccc-CDT
Strukturformel				
Smp °C	+ 34	- 16,8	-9 bis -8	- 1,5
Kp ₂₀ °C	111	115	117,5	
IR cm ⁻¹	1675 958, 982	1658, 1672 965 (946) 705	1662 975 (942) 720 (690)	1635 735 (715)
¹ H-NMR τ	4,98	4,71 4,86	4,57 4,7	4,46
=C ^H und -CH ₂	7,96	7,95	7,97	7,84

Es sei noch erwähnt, daß die vier Cyclododecatriene mit Silbernitrat kristalline Komplexe der Zusammensetzung $C_{12}H_{18} \cdot 2 AgNO_3$ bzw. $C_{12}H_{18} \cdot AgNO_3$ liefern. ^{2) 9)}

Die quantitative Bestimmung der Cyclododecatriene in irgendwelchen Komplexen gelingt am besten nach Verdrängung durch gaschromatographische Analyse. Die Verdrängung muß dabei so durchgeführt werden, daß keine Isomerisierung eintritt.

II. Ni(O)-Cyclododecatriene-(1,5,9)

1) Hinweise auf ttc-CDT-Ni(O) und tcc-CDT-Ni(O)

Analog dem ttt-CDT sollten auch ttc-CDT und tcc-CDT mit Nickel(O) Komplexe des Typs CDT·Ni bilden, da, wie oben gezeigt wurde, auch diese beiden Isomeren katalytisch am Ni(O) entstehen. Die übliche Darstellungsmethode für ttt-CDT-Ni(O)-Reduktion von Ni(acac)₂ mit 2 C₂H₅OAl(C₂H₅)₂ in Gegenwart von CDT in Äther - führt zwar bei einem Ni:CDT-Verhältnis von etwa 1:1 zu stabilen roten Lösungen (nahezu keine Nickelausscheidung), jedoch waren aus solchen Lösungen die gesuchten Komplexe weder durch Abkühlen auf -80° (ttt-CDT-Ni(O) fällt dann in roten Nadeln aus) noch durch Einengen zu isolieren. Man erhielt rotgefärbte Öle, die im Falle des ttc-CDT's im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 50°C destillierbar waren, sich aber beim entsprechenden Ansatz mit tcc-CDT unter Nickelausscheidung zersetzten. Immerhin zeigten die Vorversuche folgendes:

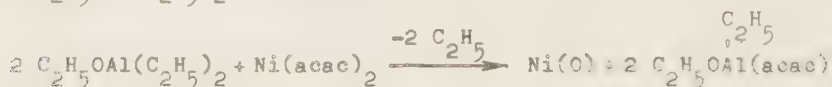
Da bei der Reduktion ein Ni:CDT-Verhältnis wie 1:1 angewandt wurde, scheinen Komplexe der Zusammensetzung Ni·C₁₂H₁₈ vorzuliegen. Die gesuchten Komplexe sind auch bei -80° außerordentlich ätherlöslich. Die in Lösung verbleibenden aluminiumorganischen Bestandteile - ein Teil fällt bei 0°C aus und wurde abfiltriert - verhindern möglicherweise die Kristallisation, wenn man die Lösungen einengt.

Das Reduktionsverfahren wurde deshalb abgeändert, und zwar setzte ich jetzt Al(C₂H₅)₃ in stöchiometrischer Menge ein, d.h. alle drei Äthylgruppen des Aluminiumtriäthyls sollten zur Reduktion ausgenutzt werden:



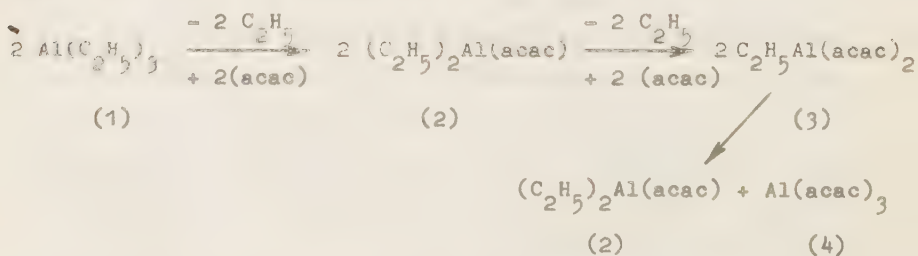
Tatsächlich reicht das angegebene Mengenverhältnis $\text{Ni}(\text{acac})_2$: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wie 3 : 2 aus. Die Reaktionsdauer 10 m-molarer Ansätze in Äther bei 0°C beträgt etwa 5 Stunden. Dabei erhielt man wieder rote Lösungen und weitgehend einheitlich $\text{Al}(\text{acac})_3$, das bei -80°C in Äther kaum löslich ist, so daß es durch Filtrieren fast quantitativ isoliert werden konnte.

Bevor ich die Isolierung der Reaktionsprodukte beschreibe, seien noch einige Bemerkungen zur Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit Hilfe von aluminiumorganischen Verbindungen gemacht. Zur Überführung von $\text{Ni}(\text{II})$ in $\text{Ni}(\text{O})$ mit Äthoxydiäthylaluminium sind $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ notwendig:



d.h. die letzte Alkylgruppe am Aluminium ist unter den angegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber $\text{Ni}(\text{II})$ inaktiv.

Die Reduktion mit Hilfe von Aluminiumtriäthyl dagegen nimmt bezüglich der Aluminiumkomponente folgenden Verlauf:



d.h. gegenüber $\text{Ni}(\text{II})$ inaktives (3) mit Al der Koordinationszahl 5 disproportioniert in reaktionsfähiges (2) (KZ am Al 4) und (4) (KZ am Al 6); auf Grund dieser Verhältnisse sind alle drei Äthylgruppen des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ umsetzbar.

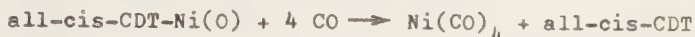
Die auf dem oben beschriebenen Wege weitgehend von Aluminiumverbindungen befreiten Lösungen wurden bei -20°C eingeeengt. Dabei erhielt man aus den Ansätzen mit ttc-CDT und tcc-CDT hellrote, äußerst empfindliche Kristallnadeln, deren Zusammensetzung etwa der Formel $\text{Ni} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}$ entsprach (Ber.: 26,56 % Ni, Gef.: 26,36 % Ni, 25,4 % Ni). Die Verdrängung des CDT mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ zeigte, daß das CDT nicht isomerisiert worden war. Daß die Nickelwerte meist zu tief gefunden wurden, beruht vermutlich darauf, daß CDT eingeschlossen war (s.a. Mischkristallbildung von ttt-CDT-Ni(O) mit ttt-CDT⁴⁾). Leider ließen sich die sehr empfindlichen Verbindungen wegen ihrer großen Löslichkeit sowie Zersetzlichkeit nicht weiter reinigen. Der entsprechende Ansatz mit ccc-CDT ergab eine gelbbraune ätherische Lösung, aus der sich beim Abkühlen auf -80°C neben weiterem $\text{Al}(\text{acac})_3$ hellgelbe Kristallnadeln ausschieden.

2) Das all-cis-CDT-Ni(O)

Offensichtlich ist die Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit aluminumorganischen Verbindungen auch bei Einsatz reiner Ausgangskomponenten mit der Bildung von Produkten verbunden, die eine Zersetzung von sehr empfindlichen Komplexverbindungen auszulösen vermögen. In diesem Sinne wirken möglicherweise die beim Zerfall des intermediär gebildeten Nickeldialkyls auftretenden Alkylradikale. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Als weitere präparative Möglichkeit bot sich an, die gesuchten Komplexe, ausgehend vom reinen ttt-CDT-Ni(O), im Zuge einer Verdrängung des ttt-CDT durch die isomeren Cyclododecatriene zu erhalten. Solche Verdrängungsreaktionen sind zum Beispiel bereits mit Cyclooctadien-(1,5) und Cyclooctatetraen durchgeführt worden⁴⁾:

wieder auf -80°C ab, so erhält man hellgelbe Kristallnadeln, die die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\cdot\text{Ni}$ haben. Die Umsetzung mit CO zeigt, daß all-cis-CDT am Nickel gebunden ist:



Das katalytisch nicht entstehende all-cis-CDT verdrängt demnach das all-trans-CDT quantitativ und bildet selbst mit Ni(O) einen 1:1-Komplex. Die Verbindung ist im Hochvakuum bei Raumtemperatur wenig flüchtig. Das Molekulargewicht wurde in Benzol zu 210 (ber.: 220) bestimmt, d.h. ccc-CDT-Ni(O) ist monomer. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind alle drei Doppelbindungen am Nickelatom anteilig.

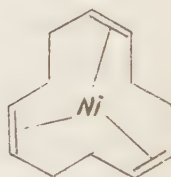
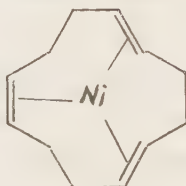
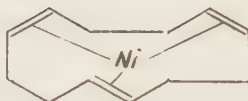
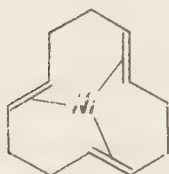
Ni(O) bildet also mit ttt-CDT und ccc-CDT 1:1-Komplexe, in denen alle drei trans- bzw. cis-Doppelbindungen mit dem Nickelatom in Wechselwirkung treten; wahrscheinlich existieren solche Komplexe auch mit ttc-CDT und tcc-CDT als Liganden, jedoch zeigen die entsprechenden Dreidingmodelle, daß die letzteren weniger symmetrisch sind als all-trans-CDT-Ni(O) (Röntgenstrukturanalyse) und all-cis-CDT-Ni(O) (symmetrische Kronenform, s.B.I). Vermutlich resultiert daraus eine geringere Gitterenergie und damit zusammenhängend eine größere Löslichkeit, so daß die Isolierung außerordentlich erschwert ist. Gut isolierbar sind dagegen 1:1-Addukte von ttc-CDT-Ni(O) und tcc-CDT-Ni(O) mit Phosphinen und Phosphiten. Die Darstellung derartiger Monophosphin- bzw. phosphit-Ni-CDT-Komplexe von

ttt-CDT-Ni(O)

tte-CDT-Ni(O)

tec-CDT-Ni(O)

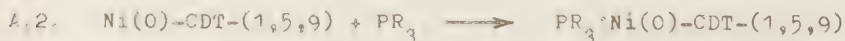
ccc-CDT-Ni(O)



wird im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

III. Monophosphit- und Monophosphin-Ni(O)-cyclododecatriene-(1,5,9)

Monophosphit- und Monophosphin-Ni(O)-cyclododecatriene-(1,5,9) bilden sich nach folgendem Schema:



Bei der Darstellung der entsprechenden Komplexe des ttt-CDT verwendete ich ätherische Lösungen des gut isolierbaren ttt-CDT-Ni(O) und bei den Komplexen der isomeren CDT's ätherische Lösungen, die nach A.II bereitet waren, und gab das entsprechende Phosphin bzw. Phosphit fest oder gelöst zu. Die sofort entstehenden Addukte sind meist wenig ätherlöslich und fallen unmittelbar in reiner Form aus.

Die Phosphitkomplexe $(C_6H_5O)_3P$ und $(C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ aller vier Nickel-Cyclododecatriene sind auf diese Weise als fast farblose Kristallnadeln darstellbar. Analog konnten gelbe Triphenyl-

phosphin-Ni(O)-CDT-Komplexe (ttt-CDT, ttc-CDT, tcc-CDT) und gelbe Tricyclohexylphosphin-Ni(O)-CDT-Komplexe (ttc-CDT, tcc-CDT) sehr einfach hergestellt werden.

Interessante, vom bisher Besprochenen aber abweichende Erscheinungen ergaben sich beim all-cis-CDT-Ni(O) und all-trans-CDT-Ni(O). Gibt man zu einer ätherischen Lösung von all-cis-CDT-Ni(O) im Molverhältnis 1:1 Triphenylphosphin bzw. Tricyclohexylphosphin, so erhält man gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(PR_3)_2Ni(O)$ -all-cis-CDT. Setzt man 2 Phosphine pro Ni ein, so entsteht ebenfalls ein Bisphosphin-Ni(O)-CDT, jedoch in entsprechend höherer Ausbeute.

Analog liefert die Behandlung von all-trans-CDT-Ni(O) mit Tricyclohexylphosphin unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-CDT neben all-trans-CDT-Ni(O). Sorgt man allerdings bei dieser Umsetzung für eine möglichst geringe Konzentration an freiem Tricyclohexylphosphin, so erhält man ein instabiles Mono-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-all-trans-CDT. Am besten spritzt man bei $-40^\circ C$ gelöstes Tricyclohexylphosphin in eine stark gerührte ätherische Lösung von ttt-CDT-Ni(O) durch eine Glaskapillare langsam ein.

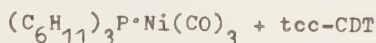
Das noch stärker basische Bis-tert.butyl-isopropylphosphin¹⁰⁾ bildet mit all-trans-CDT-Ni(O) keinen kristallinen 1:1-Komplex mehr, stabilisiert aber das empfindliche CDT-Ni in Lösung, so daß bei Raumtemperatur selbst im Verlauf von mehreren Tagen keine Nickelausscheidung eintritt. Kühlt man eine solche Lösung auf $-80^\circ C$ ab, so erhält man das CDT-Ni unverändert in Form von roten Nadeln zurück.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die dargestellten Monophosphit- bzw. Monophosphin-Ni(O)-CDT-Komplexe:

Tabelle 2

Phosphit-Ni(O)-CDT	Triphenylphosphin-Ni(O)-CDT	Tricyclohexylphosphin-Ni(O)-CDT
$(C_6H_5O)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$	$(C_6H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$	$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$
$(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$		
$(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(O) - ttc - CDT$	$(C_6H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttc - CDT$	$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - ttc - CDT$
$(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(O) - tcc - CDT$	$(C_6H_5)_3P \cdot Ni(O) - tcc - CDT$	$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - tcc - CDT$
$(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(O) - ccc - CDT$		

Die in der Tabelle aufgeführten Ni(O)-Verbindungen reagieren mit je drei CO zu Phosphit- bzw. Phosphin-Nickelcarbonylen und freiem Cyclododecatrien. In einem Fall wurde das $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(CO)_3$ isoliert.



Auffallend ist, daß sich die Tri(2-biphenyl)-phosphit-Komplexe deutlich langsamer als alle anderen mit CO umsetzen. Laut gaschromatographischer Analyse sind die so verdrängten Cyclododecatriene rein, d.h. ihre Komplexierung mit Ni(O) bewirkt keinerlei Isomerisierung. Ein gewisser Aufschluß über die Struktur der Komplexe ist an Hand ihrer IR-Spektren zu erhalten.

Abgesehen von sehr schwachen Banden bei 950 und 970 cm^{-1} sind die Spektren von $(C_6H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$ und $(C_2H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$ im Bereich der out-of-plane-Schwingung bandenfrei, d.h. alle drei Doppelbindungen stehen wie im ttt-CDT-Ni(O) mit dem Nickelatom in Wechselwirkung⁴⁾. Dies gilt auch für die Komplexe der isomeren Cyclododecatriene, wie die Spektren dieser Komplexe mit Tricyclohexylphosphin besonders schön zeigen, da Tricyclohexylphosphin selbst im charakteristischen Bereich der normalerweise sehr intensiven trans- bzw. cis-out-of-plane-Schwingungsbanden nicht absorbiert. Verschwunden sind außerdem die typischen Banden der freien Cyclododecatriene bei 1655 bzw. 1665 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung). Dafür erscheint um 1500 cm^{-1} eine neue Bande, die beim ttc-CDT und tcc-CDT-Komplex zweifach aufgespalten ist und die man den C=C-Valenzschwingungen der komplexgebundenen Doppelbindungen zuzuordnen hat.

Tabelle 3

Verbindung	normale C=C-Valenz cm ⁻¹	trans-out of plane cm ⁻¹	cis-out of plane cm ⁻¹	Charakteristische neue Banden cm ⁻¹
$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$ (Hexan)	-	950, 960, 975 stark	-	1515, 728
$(C_2H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$ (Hexan)	-	950 sehr schwach	-	1525, 725
$[(CH_3)_3C]_2[CH(CH_3)_2]P$ + Ni(O) - ttt - CDT (Hexan)	-	-	-	1517, -
$(C_6H_5)_3P \cdot Ni(O) - ttt - CDT$ (Hexan)	-	950, 975 sehr schwach	von (C ₆ H ₅) ₃ P überdeckt	1520 ? -
$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - ttc - CDT$ (KBr)	-	935 schwach	-	1500, 1525 720
$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O) - tcc - CDT$ (KBr)	-	950, 970 sehr schwach	-	1490, 1505 732
$(O-C_6H_5-C_6H_4)_3P \cdot Ni(O) -$ tcc - CDT (KBr)	-	-	vom Phosphit überdeckt	vom Phosphit überdeckt

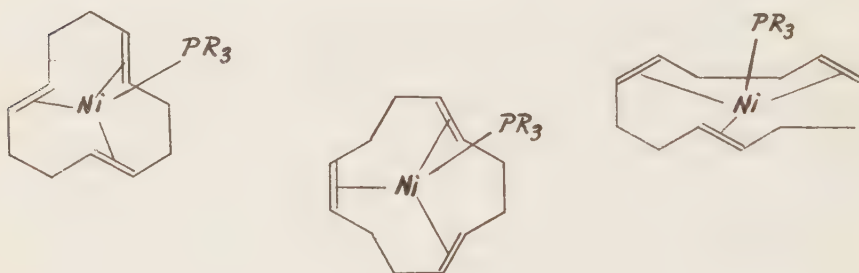
Neu ist außerdem eine Bande zwischen 720 und 735 cm^{-1} , die typisch für die vorliegenden Komplexe zu sein scheint, da weder die Spektren von ttr-CDT noch die von Trialkylphosphinen oder Trialkylphosphinoxyden eine solche Bande aufweisen. Allenfalls freies etc-CDT oder tec-CDT könnten in diesem Bereich eine Bande liefern. Andererseits findet man im Spektrum des Bis-triäthylhexylphosphin- Ni(O)-äthylens ganz analog eine Bande bei 730 cm^{-1} .

$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni(O)-ttr-CDT}$ konnte im festen Zustand nicht vermessen werden, da es sich bei der Bereitung von KBr-Pastillen oder Nujol-Suspensionen zersetzt. Das Spektrum der tiefgefrorenen Hexanlösung zeigt neben einer Bande bei 1515 cm^{-1} eine starke Absorption im Bereich von $950\text{--}975\text{ cm}^{-1}$, die vermutlich von freien $\text{trans-Doppelbindungen}$ stammt. Auf diese besonderen Verhältnisse werde ich im Kapitel B näher eingehen.

Bis-tert. butyl-isopropylphosphin bildet mit ttr-CDT-Ni(O) keinen isolierbaren Komplex mehr, wie jedoch die Bande bei 1520 cm^{-1} zeigt, sind in Lösung zweifellos Wechselwirkungen zwischen dem Phosphin und dem ttr-CDT-Ni wie in den isolierten $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{Ni(O)-CDT}$ -Komplexen vorhanden, wodurch der Zerfall des sonst so empfindlichen ttr-CDT-Ni in Nickel und freies CDT verhindert wird.

Wird die vierte Koordinationsstelle des Nickelatoms in den $\text{CDT-Ni(O)-Komplexen}$ mit einem Liganden besetzt, so muß das Nickelatom aus dem Zustand der trigonalen Hybridisierung in den einer tetraedrischen übergehen, wenn alle drei Doppelbindungen am Ni(O) anteilig bleiben sollen. Damit ist zwangsläufig verbunden, daß das Nickel aus der "Ebene" des CDT-Systems herausgehoben wird.

In Benzol wurde für $(\text{PhO})_3\text{P}\cdot\text{Ni}-\text{ttt}-\text{CDT}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{Ni}(\text{O})-\text{tcc}-\text{CDT}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}(\text{O})-\text{ttc}-\text{CDT}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}(\text{O})-\text{tcc}-\text{CDT}$ innerhalb der Fehlergrenzen das berechnete Molekulargewicht gefunden, d.h. die neuen Komplexsysteme sind auch in Lösung als solche stabil. Demnach hat man für die nun vierfach koordinierten Nickel-(0)-Komplexe folgende Strukturen anzunehmen:



Auf die Stabilitätsunterschiede bei den einzelnen Komplexen, die sich schon bei ihrer Darstellung abzeichneten, werde ich in Kapitel B näher eingehen. Es fällt besonders auf, daß gerade die Monophosphin- und Monophosphit-Komplexe des schlecht isolierbaren $\text{ttc}-\text{CDT}-\text{Ni}(\text{O})$ bzw. $\text{tcc}-\text{CDT}-\text{Ni}(\text{O})$ sehr einfach zu erhalten waren, während das $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}-\text{ttt}-\text{CDT}$ nur unter besonderen Bedingungen isoliert werden konnte, da normalerweise nur Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-ttt-CDT neben ttt-CDT-Ni ausfällt, so wie das noch stabilere all-cis-CDT-Ni(O) mit Tricyclohexylphosphin bzw. Triphenylphosphin direkt in den entsprechenden Bisphosphinkomplex übergeht.

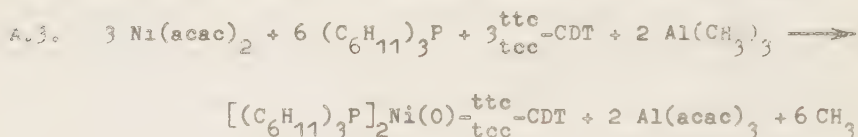
IV. Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-cyclododecatriene-(1,5,9)
und Bis-triphenylphosphin-Ni(0)-ccc-cyclododecatrien-(1,5,9)

Die beim all-trans-CDT-Ni(0) und all-cis-CDT-Ni(0) mit Tricyclohexylphosphin sehr schnell verlaufende Bildung von Bisphosphin-Ni-CDT war beim tcc-CDT-Ni(0) nicht festzustellen. Gab man eine ätherische Lösung von tcc-CDT-Ni(0) im Molverhältnis 1:2 zu Tricyclohexylphosphin, so fiel sofort der Monophosphin-Komplex aus. Wie spätere Untersuchungen (Kap. B) zeigten, reagiert zwar dieser Komplex mit Tricyclohexylphosphin zum Bisphosphin-Komplex weiter, jedoch verläuft die Umsetzung sehr langsam und nur bis zu einem Gleichgewicht, so daß diese Methode zur Darstellung eines Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-tcc-CDT ungeeignet ist.

Daß andererseits Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-Komplexe auch des ttc- und tcc-CDT existent sein sollten, ergab sich aus älteren Untersuchungen über Bisphosphin-Ni(0)-Olefin-Komplexe von G. Hermann und G. Wilke¹¹⁾. Danach war es möglich, alkylierbare C=C-Doppelbindungen wie die des Propylens und trans-Cyclododecens dann ans Nickel zu binden, wenn man als Gegenliganden Tricyclohexylphosphin wählte, während Triphenylphosphin nur im Falle des Äthylens wirksam war. Die Bisphosphin-Ni-CDT-Komplexe sollten demnach zu erhalten sein, wenn man ein Ni(0) erzeugen könnte, das von vornherein zwei Tricyclohexylphosphine gebunden hat und das dann als $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni(0)$ -Spezies mit Cyclododecatrien in eine Bindungsbeziehung tritt. Diese Voraussetzungen sind bei der Reduktion von Nickelacetylacetonat mit Trimethylaluminium in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin und Cyclododecatrien erfüllt, wenn man annimmt, daß das Tricyclohexylphosphin im Zuge einer Komplexbildung zunächst die Trimerstruktur¹²⁾ des Nickelacetylacetonats aufbricht und dann im Verlaufe der folgen-

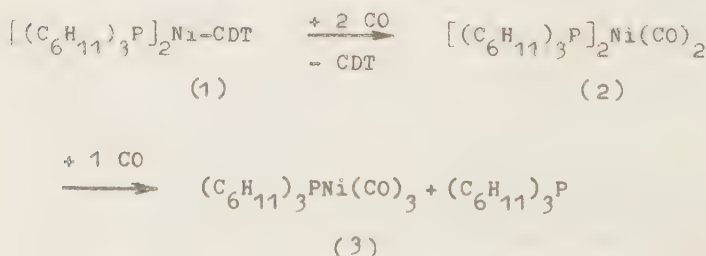
den Reduktion weiter am Nickel gebunden bleibt. Entsprechende Bis-amin-Komplexe des Ni- bzw. Co-acetylacetonats sind bekannt ¹³⁾.

Es sei noch erwähnt, daß als Reduktionsmittel $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ verwendet werden mußte da bei Einsatz von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das sehr stabile Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-äthyl ¹¹⁾ entstanden wäre. (Reduktionsversuche mit Triisobutylaluminium führten zu nicht kristallisierenden roten Ölen.)



Die auf diesem Wege ebenfalls darstellbaren Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni(O)}\text{-ttt-CDT}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni(O)}\text{-ccc-CDT}$ sind mit denen, die durch direkte Umsetzung von ttt-CDT-Ni(O) bzw. ccc-CDT-Ni(O) mit Tricyclohexylphosphin erhalten wurden, identisch.

Die Zusammensetzung der Verbindungen ergab sich auf Grund von Nickelanalysen und Umsatz mit CO in Äther. Dabei war sehr deutlich eine stufenweise CO-Aufnahme zu erkennen:



(2) und (3) wurden nicht isoliert, das Auftreten dieser ge-

mischten Formen stimmt aber mit bereits Bekanntem überein. ¹⁴⁾

Bei tieferen Temperaturen (bei ca. -20°C) werden zunächst 2 CO aufgenommen, dabei fällt (2) in Form von farblosen Kristallen aus. (2) geht dann bei Raumtemperatur mit einem weiteren CO in gut ätherlösliches (3) über. Die dabei verdrängten Cyclododecatriene wurden vom Tricyclohexylphosphin-Ni-tricarbonyl und Tricyclohexylphosphin im Hochvakuum in eine Kühlfalle abdestilliert und ausgewogen. Laut gaschromatografischer Analyse handelte es sich um die reinen Ausgangsprodukte.

Im Gegensatz zu den Monophosphin- bzw. -phosphit-Ni(O)-CDT-Komplexen dissoziieren die Bis-phosphin-Ni(O)-CDT-Komplexe laut Molekulargewichtsbestimmung in Benzol in starkem Maße. Es wurde für alle vier Verbindungen etwa das halbe Molekulargewicht gefunden.

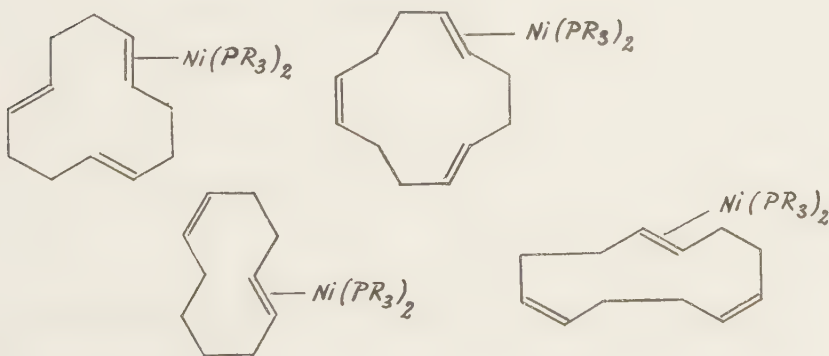
Wegen der schlechten Löslichkeit der Komplexe mußten die IR-Spektren im wesentlichen in Form von KBr-Pastillen aufgenommen werden. Mit in die Untersuchung einbezogen wurde das Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-tcc-cyclodecadien-(1,5), das wie die Cyclododecatrien-Komplexe nach Gl. A3 zu erhalten ist.

Tabelle 4

Verbindung	normale C=C-Valenz cm ⁻¹	trans-out- of-plane cm ⁻¹	cis-out- of-plane cm ⁻¹	oberhalb 700 cm ⁻¹	
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-$ CDT · C ₆ H ₆	-	945, 955 972 stark	-	730 stark	unverschobene Benzolbanden
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-$ ttt-CDT	-	945, 955 972 stark	-	730 stark	
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-$ ttc-CDT	1650 schwach	950, 967 stark	695 stark	725 stark	
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-$ tcc-CDT	1655 schwach	(sehr schwach bei 945, 965)	695 stark	720 stark	
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-$ ccc-CDT	-	-	von (C ₆ H ₅) ₃ P überdeckt		typische Tri- phenyl-phos- phinbanden
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-$ ccc-CDT	1635 schwach	-	-	720 sehr stark	
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-$ tc-CDD	-	-	700 stark	725	

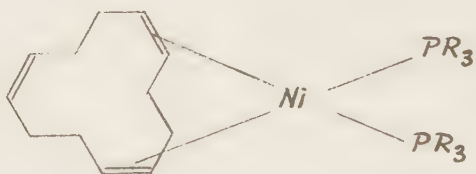
Auf Grund der I.R.-Spektren lassen sich folgende Aussagen über die Struktur der kristallinen Verbindungen machen:

Das Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-System tritt jeweils mit nur einer Doppelbindung der CDT's bzw. des CDD's in Wechselwirkung, und zwar wird vorzugsweise eine trans-Doppelbindung gebunden, während die übrigen Doppelbindungen frei bleiben. Damit ist das Bindungssystem des Nickels im vorliegenden Fall mit dem des Bis-triphenylphosphin-Ni-äthylens bzw. des Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-äthylens ¹¹⁾ zu vergleichen. Es ergeben sich folgende Strukturen:



Anders dagegen muß das Bis-phosphin-Ni-ccc-CDT aufgebaut sein. Nach Untersuchungen von G. Hermann und G. Wilke ¹¹⁾ sind normale cis-Doppelbindungen (Cyclohexen, cis-Cyclodecen) auch am Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(0)-System nicht zu fixieren. Anders verhalten sich dagegen Olefine, die mehrere cis-Doppelbindungen, die einen chelatisierenden Liganden ergeben, enthalten. Beispiele hierfür sind das schon erwähnte $(\text{COD})_2\text{Ni}$ und die im Zuge der vorliegenden Arbeit erstmals dargestellten Komplexe ccc-CDT-Ni(0) und $\text{R}_3\text{P-Ni(0)-tcc-CDT}$.

Im Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-ccc-CDT betätigt das Nickel vermutlich nicht die Koordinationszahl 3, d.h. das Nickel steht mit mehr als nur mit einer Doppelbindung des CDT in Wechselwirkung. Mit dem IR-Spektrum läßt sich ein Aufbau analog dem des $(\text{COD})_2\text{Ni}$ bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-COD}(1,5)^{11)}$ vereinen, d.h. das all-cis-CDT ist mit zwei cis-Doppelbindungen an das Nickel gebunden, während eine cis-Doppelbindung freibleibt. Diese freie Doppelbindung erkennt man im IR-Spektrum an der unverschobenen Bande bei 1635 cm^{-1} . Die entsprechende cis-out-of-plane-Schwingung wird allerdings von der starken Bande bei 720 cm^{-1} , die in allen Tricyclohexylphosphin-Komplexen auftritt, überdeckt. Eine solche Struktur mit einem vierfach koordinierten Nickel läßt sich als Dreidringmodell ohne weiteres realisieren:



Analog aufgebaut ist voraussichtlich das entsprechende Bis-triphenylphosphin-Ni-ccc-CDT. Ein solcher Komplex mit Triphenylphosphin läßt sich übrigens nur vom all-cis-CDT herstellen.

Mit in die Strukturbetrachtung einbeziehen muß man möglicherweise, daß ein fünffach koordiniertes Nickel auftritt, was dann allerdings auf die besonderen Verhältnisse im kristallisierten Zustand zurückgeführt werden müßte. Auf ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen komme ich in Kapitel B zu sprechen.

B. Austauschvorgänge und Gleichgewichte bei Ni(O)-Komplexen,
 =====
 die Cyclododecatrien enthalten
 =====

I. Gleichgewichte zwischen den isomeren
 =====
 Ni(O)-Cyclododecatrienen
 =====

Im Zusammenhang mit der Darstellung des all-cis-CDT-Ni(O) aus all-trans-CDT-Ni(O) erwähnte ich die Überführung des all-trans-CDT-Ni(O) in Bis-cyclooctadien-(1,5)-Ni(O) mit Hilfe von Cyclooctadien:

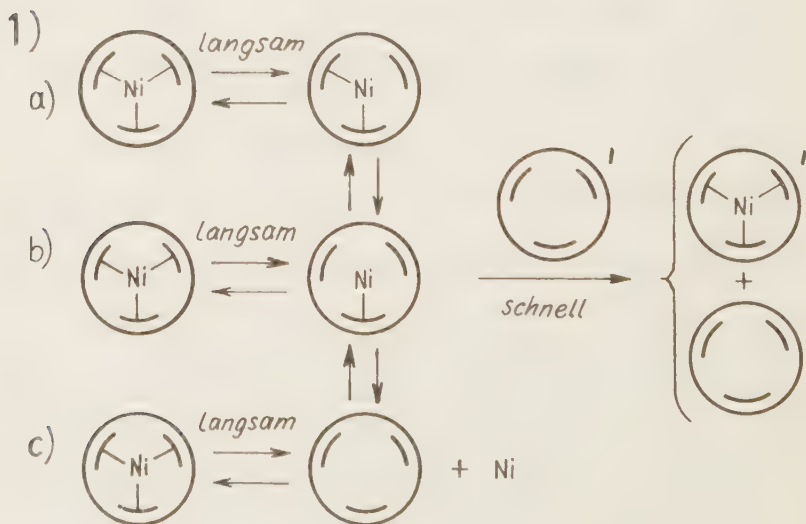


Dieser Übergang ist mit einem Wechsel der Koordinationszahl von 3 nach 4 verbunden. Die treibende Kraft der Verdrängungsreaktion kann im Erreichen der Edelgaskonfiguration gesehen werden. Mit der Umhybridisierung des Nickelatoms erhöht sich die Zahl seiner Außenelektronen von 16 auf 18. - Andererseits löst sich das gelbe $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in überschüssigem Cyclododecatrien mit roter Farbe, die vom entstehenden ttt-CDT-Ni(O) stammt, das auf diesem Wege zwar in schlechter Ausbeute, aber immerhin isoliert werden kann ⁴⁾. Es liegt also ein echtes Verdrängungsgleichgewicht vor. Wie sieht möglicherweise der Verlauf einer solchen Verdrängung aus? Für das Cyclododecatrien-Nickel-System, bei dem, wie die Darstellung des all-cis-CDT-Ni(O) zeigte, ebenfalls CDT-Austauschgleichgewichte beobachtet werden, gewinnt die Fragestellung nach dem Reaktionsablauf und der Lage der Gleichgewichte um so mehr an Bedeutung, als sich die Koordinationszahl und damit die Zahl der Außenelektronen des Nickelatoms im Ausgangs- bzw. Endprodukt nicht ändern. Auf welchem Wege kann sich also ein Austausch-

gleichgewicht gemäß $\text{CDT-Ni(O)} + \text{CDT}^{\circ} \rightleftharpoons \text{CDT}^{\circ}\text{-Ni(O)} + \text{CDT}$ einstellen, wobei formal insgesamt drei Nickel-Doppelbindungsbeziehungen gelöst bzw. mit dem isomeren Cyclododecatrien erneuert geknüpft werden müssen? Welches sind die treibenden Kräfte für die glatte Bildung des all-cis-CDT-Ni(O) aus dem all-trans-CDT-Ni(O)?

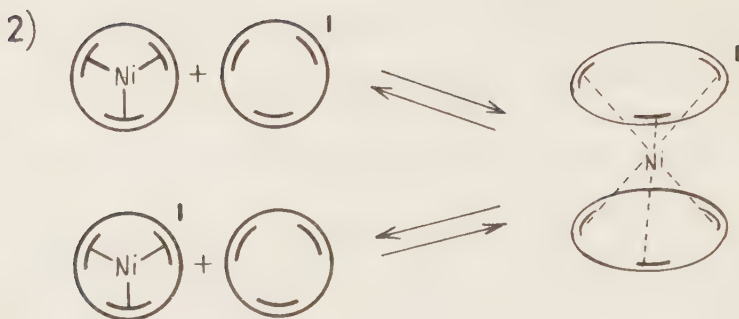
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine kinetischen Messungen durchgeführt, deshalb ist man bei der Diskussion möglicher Mechanismen auf Vermutungen angewiesen. Dennoch möchte ich in aller Kürze die Alternative eines SN1 - bzw. SN2 -Mechanismus' diskutieren. Ein SN1 -Mechanismus kann wie folgt symbolisiert werden:

SN1



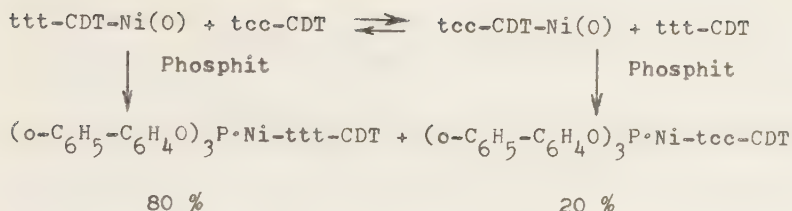
Bei einem kinetischen Verlauf erster Ordnung würde das isomere CDT⁰ ein koordinativ stark ungesättigtes Nickelatom vorfinden, mit dem es schnell zum entsprechenden CDT⁰-Ni(O) abreagieren könnte. Das IR-Spektrum des all-trans-CDT-Ni(O) gibt keinerlei Anzeichen für derartige Gleichgewichte nach 1.), d.h. man findet keine Banden freier trans-Doppelbindungen, dennoch könnten solche auf diesem Wege nicht nachweisbaren Gleichgewichte nach 1.) die Austauschkinetik bestimmen. Dies ist aber vom energetischen Standpunkt aus unwahrscheinlich, denn wie in Kapitel A bereits gezeigt wurde, hat das Nickelatom im CDT-Ni das Bestreben, wann eben möglich die vierte Koordinationsstelle mit einem weiteren Liganden, wie z.B. mit einem Phosphin, abzusättigen. Das heißt, die in 1.) formulierten Systeme mit zweifach bzw. sogar einfach koordiniertem Nickel - ein freies Nickelatom nach 1.) c) ist gänzlich unwahrscheinlich - liegen energetisch so ungünstig, daß sie für die Austauschkinetik kaum Bedeutung haben können.

Andererseits gibt es einige Hinweise, die für einen Austauschmechanismus höherer Ordnung als 1 sprechen, da die vierte freie Koordinationsstelle am Nickel eine notwendige Voraussetzung für die Verdrängung zu sein scheint. Danach sollte zunächst das isomere CDT⁰ diese freie Koordinationsstelle ähnlich wie ein Phosphin besetzen. Hierfür spricht z.B. die Stabilisierung von all-trans-CDT-Ni(O) in Gegenwart von freiem all-trans-CDT. Im weiteren Verlauf sollte sich die Bindung zum Doppelbindungssystem des CDT⁰ verfestigen und gleichzeitig die Bindungsbeziehung zum CDT mehr und mehr lockern. Im Übergangszustand wären beide Cyclododecatriene partiell am Nickelatom gebunden, was folgendes Schema eines SN₂-Mechanismus¹ veranschaulichen soll:



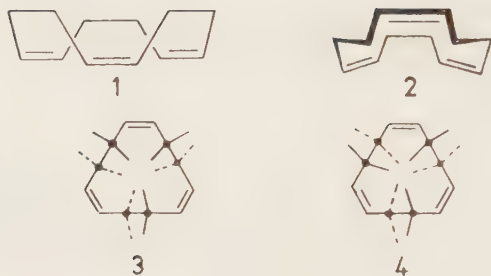
Bei der Darstellung des all-cis-CDT-Ni(O) aus all-trans-CDT-Ni(O) konnte festgestellt werden, daß die Umsetzung deutlich schneller ablief, wenn man einen Überschuß an all-cis-CDT einsetzte. Diese Beobachtung steht mit dem oben skizzierten Reaktionsschema in Einklang. Andererseits konnte gezeigt werden, daß ein CDT-Austausch dann unterbunden wird, wenn die vierte Koordinationsstelle des Nickels mit Tri(2-biphenyl)-phosphit besetzt wird. Dieser Befund wurde zur Bestimmung des Gleichgewichts zwischen all-trans-CDT und tcc-CDT am Ni(O) ausgenutzt, nachdem festgestellt wurde, daß die Phosphinaddition schneller verläuft als ein Cyclododecatrienaustausch (s. B II.).

Eine äquimolare Mischung von all-trans-CDT-Ni(O) und tcc-CDT in ätherischer Lösung ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen. Dann gab man eine ebenfalls äquimolare Menge an Tri(2-biphenyl)-phosphit zu und isolierte die sich schnell unter augenblicklicher Farbänderung von dunkelrot nach gelbgrün bildenden Addukte.



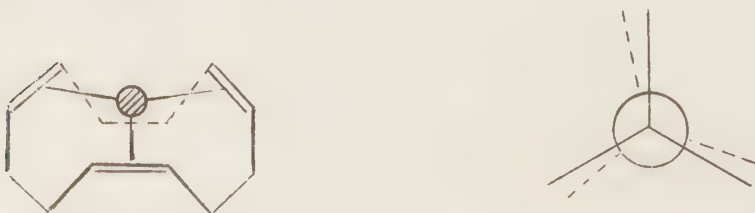
Das Mengenverhältnis der beiden isomeren Verbindungen wurde so bestimmt, daß man das Gemisch der aus der Lösung ausgefallenen und abgetrennten Produkte wie üblich mit CO behandelte und die dabei verdrängten Cyclododecatriene gaschromatographisch bestimmte. Die Zahlen 80 : 20 geben angenähert die Lage des Austauschgleichgewichts wieder, wenn man voraussetzt, daß sich das Gleichgewicht nach einer Stunde eingestellt hatte.

Die entsprechende Umsetzung von all-trans-CDT-Ni(O) mit all-cis-CDT, die unmittelbar anhand des Farbumschlags zu verfolgen ist, ist bei Einsatz äquimolarer Mengen bei 20°C nach ca. 1/2 Stunde beendet. Wie schon mehrfach erwähnt, liegt das Gleichgewicht in diesem Falle ganz auf der Seite des all-cis-CDT-Ni(O). Auf welche besonderen Bindungsverhältnisse ist dieser Befund zurückzuführen? K.G. Untch und D.J. Martin⁹⁾ diskutieren für die vielen möglichen Konformationen des all-cis-CDT unter anderem eine Kronenform 1, eine Sattelform 2 und eine symmetrische s-trans- 3 bzw. unsymmetrische s-trans-Form 4.



Auf Grund physikalischer Daten (Smp., ^1H -NMR- und UV-Spektren sowie Dipolmoment des ccc-CDT-Br_3) ordnen die Autoren dem all-cis-CDT eine Konformation zu, die der Form 4 nahekommt.

Im ccc-CDT-Ni(O) sind laut ^1H -NMR-Spektrum alle drei Doppelbindungen an das Nickelatom gebunden. Modellbetrachtungen lassen erkennen, daß eine vernünftige Gruppierung der cis-Doppelbindungen um das Nickelatom dann resultiert, wenn man dem Cyclo-dodecatrien die Kronenform 1 gibt:



Die Kronenform enthält 6 Paare ekliptischer Wasserstoffatome, die zur Destabilisierung dieser Konformation führen müssen. Dies ist vermutlich der Grund dafür, daß das all-cis-CDT selbst in dieser Form nicht vorliegt. Im Komplex fixiert das Nickelatom die an sich ungünstige Kronenform durch besonders intensive Wechselwirkungen mit den sehr wahrscheinlich konformativ etwas gespannten Doppelbindungen. Dies steht im Zusammenhang mit Untersuchungen von A. Yamamoto und G. Wilke¹⁵⁾, wonach sich das gespannte Bicyclo(2:2:1)-hepten-2 mit ttt-CDT-Ni(O) leicht zum Tris-(bicyclo[2:2:1]hepten-2)-nickel umsetzt:



Auf Ni(O)-Komplexe gespannter Olefine komme ich eingehender im Kapitel C zu sprechen.

Die leichte Bildung des all-cis-CDT-Ni aus dem all-trans-Isomeren könnte also, wie im Falle des Bicycloheptens, seine Ursache in einer besonders starken Wechselwirkung des Nickels mit den drei gespannten Doppelbindungen haben, die zusätzlich als Chelatsystem vorliegen. Auf das Bindungssystem im ccc-CDT-Ni(O) werde ich im Kapitel D eingehen.

II. Austauschvorgänge an Monophosphit- und

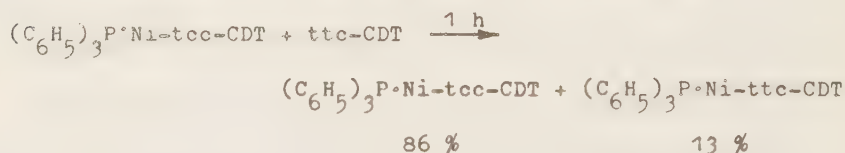
Monophosphin-Ni(O)-cyclododecatrien

Es wurde erwähnt, daß Tri(2-biphenyl)-phosphit-Ni-cyclododecatriene in Lösung das gebundene Cyclododecatrien nicht gegen die anderen Isomeren austauschen. Dies wurde ebenfalls bei den Monophosphin-Ni-cyclododecatrien (Triphenylphosphin, Tri-cyclohexylphosphin) sehr einfach in der Weise überprüft, daß man

eine benzolische Lösung des Komplexes mit isomerem Cyclododecatrien 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen ließ und anschließend den Komplex wieder isolierte.

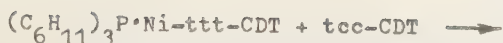
So erhielt man bei der Behandlung von $(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ mit all-trans-CDT nach der angegebenen Zeit den Ausgangskomplex unverändert zurück, obwohl der Komplex mit dem all-trans-Isomeren viel schlechter löslich ist und die Mischung sogar mit diesem angeimpft wurde.

Die analog bei den Triphenylphosphin-Ni-cyclododecatrien durchgeführten Verdrängungsversuche zeigten, daß auch hier ein CDT-Austausch nur von untergeordneter Bedeutung ist.

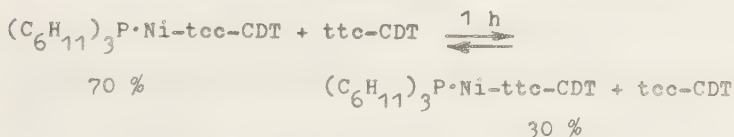


Der tatsächliche Anteil an ttc-CDT liegt sicher noch tiefer, jedoch wird bei der Verdrängung des CDT mit CO eine kleine Menge des tcc-CDT (5 %) zu ttc-CDT isomerisiert, was offensichtlich auf eine geringfügige Nickelausscheidung zurückgeht.

CDT-Austauschreaktionen spielen erst dann eine Rolle, wenn man zu den Tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatrien übergeht. Löst man nämlich $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ und tcc-CDT im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Äther auf, so fallen nach wenigen Minuten hellgelbe Kristalle aus. Nach einer weiteren halben Stunde kann das $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ weitgehend quantitativ isoliert werden.

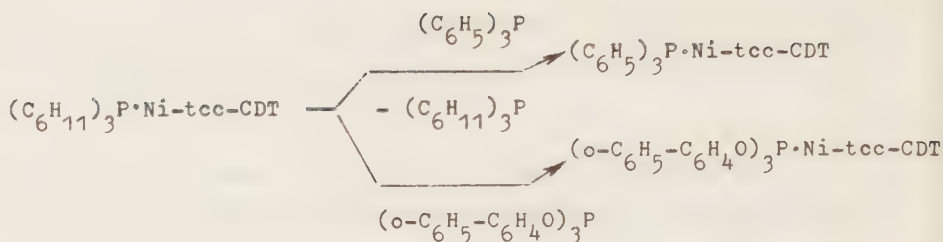


Für das Isomerenpaar ttc- bzw. tcc-Cyclododecatrien gilt bei Raumtemperatur in Benzol folgendes Gleichgewicht:



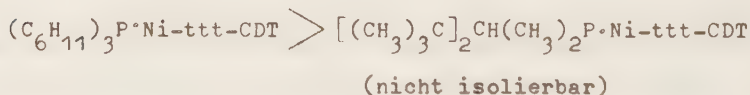
Dieses System wurde von beiden Seiten her untersucht; d.h. man ging vom reinen ttc- bzw. tcc-CDT-Komplex aus und behandelte jeweils 1 Stunde in benzolischer Lösung mit dem isomeren Cyclododecatrien. In beiden Versuchen wurde das gleiche Isomerenverhältnis gefunden, d.h. das Gleichgewicht hatte sich nach einer Stunde eingestellt. Auf Grund dieser übereinstimmenden Ergebnisse ist es unwahrscheinlich, daß sich das tatsächlich in Lösung vorliegende Gleichgewicht von dem gefundenen erheblich unterscheidet, sofern man an mögliche Unterschiede in der Löslichkeit denkt, die dazu führen könnten, daß das eine oder andere Isomere bevorzugt auskristallisiert.

Diese Ergebnisse warfen zwangsläufig die Frage auf, welches Phosphin bzw. Phosphit überhaupt die stabilsten Addukte mit Cyclododecatrien-Nickel bildet. Entsprechende Phosphin- und Phosphit-tauschreaktionen machten deutlich, daß Tri(2-biphenyl)-phosphin sowohl den CDT-Austausch völlig unterbindet als auch die stabilsten Addukte liefert.



Die Verdrängung des Tricyclohexylphosphins mit Tri(2-biphenyl)-phosphit verläuft praktisch quantitativ, wie sowohl der Farbumschlag in der Lösung von braun nach gelbgrün als auch die Ausbeute an Phosphitaddukt zeigten.

Zusammenfassend kann man folgende Stabilitätsreihe aufstellen:



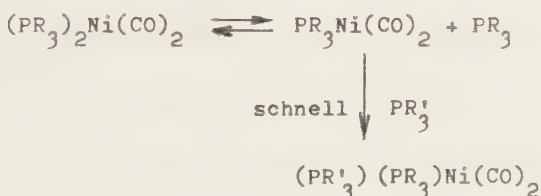
b) Entsprechendes ist für $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{Ni-ttc-CDT}$ anzunehmen.



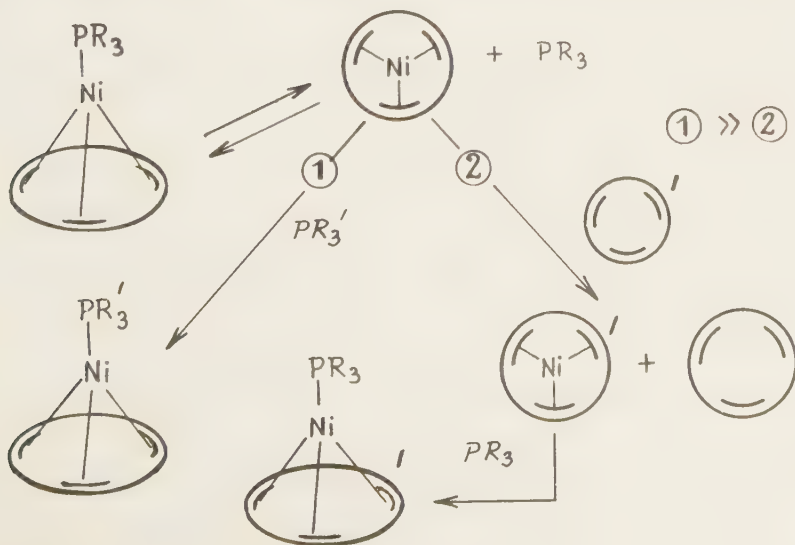
Im dargetanen Zusammenhang sind Untersuchungen von Meriwether und Fiene ¹⁴⁾ von Interesse, bei denen Phosphinaustauschreaktionen an tetraedrisch aufgebauten Phosphin-nickelcarbonylen mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt wurden:



Die Messungen machen einen SN1 -Mechanismus wahrscheinlich, in dem ein dreifach koordinierter Nickelkomplex als Zwischenstufe auftritt:

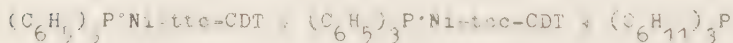


Die hier untersuchten Phosphin- und CDT-Austauschreaktionen sollen an Hand des folgenden Schemas noch einmal erläutert werden:



Für den Phosphinaustausch schlage ich ebenfalls einen $SN1$ -Mechanismus vor, bei dem das dreifach koordinierte Cyclododecatrien-nickel als relativ stabile und sogar isolierbare Zwischenstufe durchlaufen wird.

Notwendige Voraussetzung für einen Austausch des CDT ist nach obigem Schema ebenfalls phosphinfreies Cyclododecatrien-nickel, das sich, wie auf S. 28 geschildert, mit isomerem Cyclododecatrien umsetzt und anschließend erneut PR_3 addiert. Bei den Tri(2-biphenyl)-phosphit- und Triphenylphosphin-Nickelcyclododecatrienen ist die Konzentration an freiem Cyclododecatrien-nickel zu gering, als daß der langsame CDT-Austausch noch zum Zuge kommen könnte. Daß (2) langsamer als (1) abläuft, wurde wie folgt gezeigt:



92 %

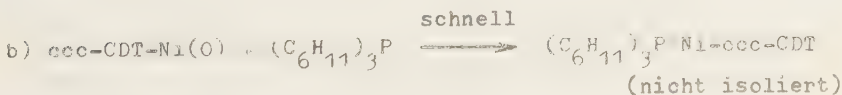
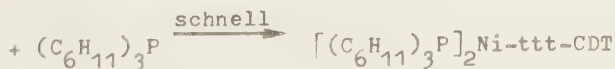
8 %

Das *ttc*-Isomere tauscht also zunächst das Phosphin aus. Der dabei entstehende Triphenylphosphin-Komplex setzt sich aber mit isomerem *tcc*-CDT nicht weiter um.

III. Die Bildung von Bis-phosphin-Ni(O)-CDT aus Ni(O)-cyclo- dodecatrienen und Gleichgewichte bei Bis-phosphin-Ni(O)- cyclododecatrienen

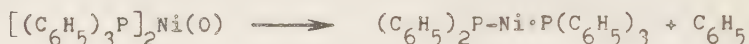
Im voranstehenden Abschnitt wurde die vielseitige Reaktionsfähigkeit der Monophosphin-Ni-cyclododecatriene aufgezeigt, deren Phosphin- und CDT-Liganden prinzipiell austauschbar sind, wobei allerdings gewisse Stabilitätsunterschiede deutlich erkennbar wurde. Wie aber schon die erwähnte Umsetzung von all-cis-CDT-Ni(O) und all-trans-CDT-Ni(O) mit Tricyclohexylphosphin direkt zum Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatrien erkennen ließ, stellt diese Reaktion insofern ein neues, über die besprochenen Austauschvorgänge hinausgehendes Stabilisierungsprinzip dar, als ein Komplextyp entsteht, in dem der Chelatcharakter des all-cis-CDT nur zum Teil und der des all-trans-CDT gar nicht mehr zum Tragen kommt. Folgende Reaktionsgleichungen sollen dies noch einmal verdeutlichen:

B 1.)



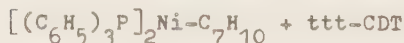
Diese Verhältnisse wurden in der Folge etwas genauer untersucht. Bis-triphenylphosphin-Ni(O)-Komplexe des ttt-CDT, ttc-CDT und tcc-CDT sind nicht existent, da ein Bis-triphenylphosphin-Ni(O)-

Rest eine doppelt alkylierte trans-Doppelbindung nicht zu binden vermag und unter Spaltung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu einem Nickel(I)-diphenylphosphid weiterreagiert ¹¹⁾.

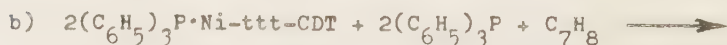


Will man die Bildung des $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)$ -Restes aus $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ und $(C_6H_5)_3P$ verfolgen, so muß man für dessen Stabilisierung sorgen. Es bieten sich hierfür Olefine wie Bicyclohepten und Bicycloheptadien an, die mit dem $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)$ -Rest auch in Lösung einigermaßen beständige Komplexe bilden (siehe Kapitel C).

B 2.)



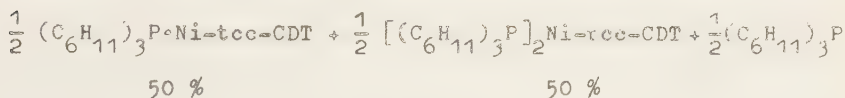
Noch besser läßt sich der zeitliche Verlauf der Reaktion verfolgen, wenn man Bicycloheptadien einsetzt, da mit diesem ein schwerlöslicher Zweikernkomplex $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8-Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ entsteht. In diesem Sinne wurde eine ätherische Lösung von $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ bei Raumtemperatur mit Triphenylphosphin und Bicycloheptadien versetzt und die Mischung mit fertigem, aus $[(C_6H_5)_3P]_2NiC_2H_4$ und C_7H_8 hergestelltem Komplex (Kap.C) angeimpft. Nach 45 Min. fielen die ersten Kristalle aus:



schwerlöslich

Die Versuchsreihen gemäß B.1.)a) und B.2.)b.) haben deutlich gezeigt, daß die Bildung des Bis-phosphin-Ni(O)-restes mit Triphenylphosphin wesentlich langsamer verläuft als mit Tricyclohexylphosphin.

Das tcc-CDT-Ni(O), das von allen isomeren Ni-cyclododecatrienen mit Tricyclohexylphosphin offensichtlich das stabilste Tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatrien bildet, setzt sich mit weiterem Tricyclohexylphosphin vergleichsweise nur sehr langsam zum Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-tcc-CDT um:



Qualitativ war die Bildung des Bis-phosphin-Ni-systems an Hand der Banden freier cis-Doppelbindungen im IR-Spektrum (KBr) des isolierten Gemisches zu erkennen. Das angegebene Mengenverhältnis ergab sich durch eine Nickelbestimmung.

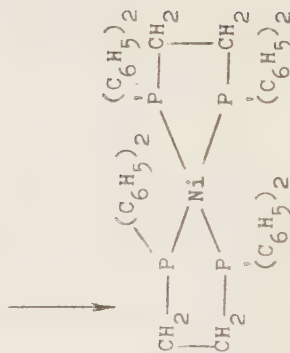
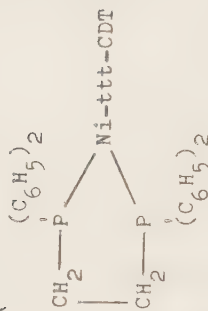
Allgemein verläuft also die Bildung der Bis-phosphin-Ni-cyclododecatriene aus den phosphinfreien CDT-Ni(O)-Komplexen über die Zwischenstufe eines Monophosphin-Ni(O)-CDT: die Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich abhängig sowohl von der Art des Phosphins als auch der des Cyclododecatriens.

Selbst ein chelatisierendes Bisphosphin tritt mit seinen beiden Phosphoratomen nacheinander mit dem Nickelatom in Wechselwirkung:



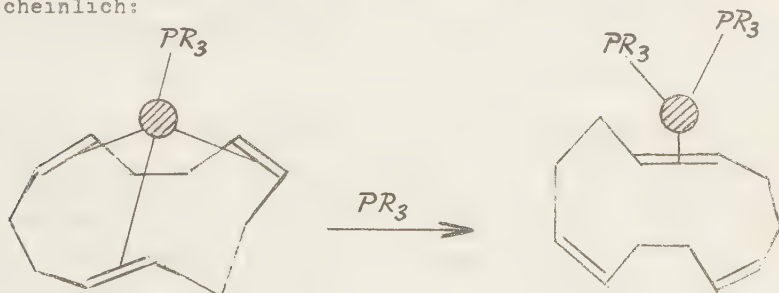
a.) $\text{ttt}-\text{CDT}-\text{Ni}(\text{O})$

b.)

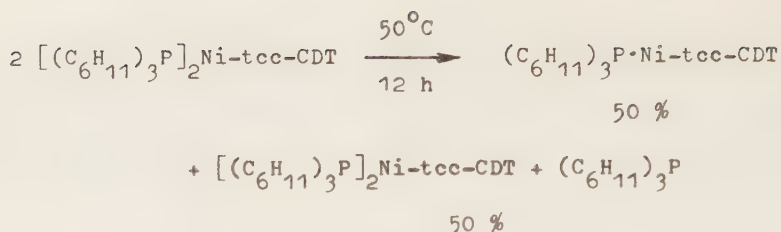


Bei hoher tcc-CDT-Ni(O) -Konzentration - das gelöste Bisphosphin wurde durch eine Glaskapillare in überschüssiges tit-CDT-Ni(O) eingespritzt - tritt ein intramolekularer Angriff des zweiten Phosphors am Nickel nach b.) in den Hintergrund, und man erhält den Zweikernkomplex nach a.).

Die Bildung des $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ aus dem $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ ist mit einer Umhybridisierung des tetraedrisch koordinierten Nickels zu einem dreifach koordinierten verbunden. Modellbetrachtungen machen folgende Strukturumwandlung wahrscheinlich:

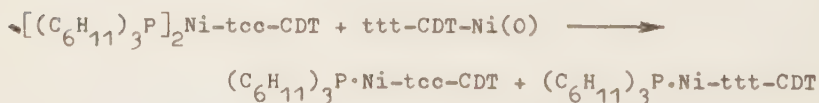


Im Tricyclohexylphosphin-ni-tcc-CDT stehen laut IR-Spektrum alle drei Doppelbindungen mit dem Nickelatom in Wechselwirkung. Wird ein zweites Tricyclohexylphosphin an das Nickelatom gebunden, so werden die beiden cis-Doppelbindungen abgeklappt und aus der Bindungssphäre des Nickelatoms entlassen, d.h. das Cyclododecatrien wirkt nicht mehr als chelatbildender Ligand. Lediglich die trans-Doppelbindung bleibt weiterhin am Nickel gebunden. Der beschriebene Vorgang ist nach den auf S. 19 beschriebenen Erfahrungen offensichtlich umkehrbar:



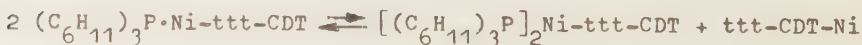
Insbesondere bei höherer Temperatur treten die beiden cis-Doppelbindungen wieder in die Bindungssphäre des Nickelatoms ein, während Tricyclohexylphosphin abgespalten wird. Diese rückläufige Reaktion wird bei den entsprechenden Komplexen der isomeren CDT's nicht beobachtet, weil deren Monotricyclohexylphosphin-Systeme zu instabil sind.

Es handelt sich um ein Gleichgewicht, das sich bei Raumtemperatur in Richtung des Mono-tricyclohexylphosphin-Ni-tcc-CDT verschieben läßt, wenn man nur dafür sorgt, daß das abgespaltene Tricyclohexylphosphin gebunden wird. Dies erreicht man z.B. mit überschüssigem ttt-CDT-Ni(0) (Molverhältnis 1:1,3) im Sinne folgender Komproportionierung:



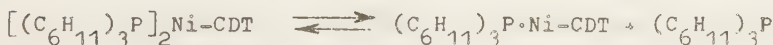
In diesem Sinne ist auch das IR-Spektrum von

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}\cdot\text{Ni-ttt-CDT}$ in Hexan zu verstehen, das neben einer Bande bei 1500 cm^{-1} eine Bande für freie trans-Doppelbindungen im Bereich von 960 cm^{-1} zeigt, d.h., es kommt zu einer Disproportionierung gemäß



Sowohl die Instabilität des $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ als auch die leichte Bildung des Bisphosphin-Komplexes mit Tricyclohexylphosphin wird hierdurch angezeigt.

Bei der Charakterisierung des Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatriens in Kapitel B wurde darauf hingewiesen, daß Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol starke Dissoziation erkennen ließen. Prinzipiell kommen zwei Dissoziationswege in Betracht, und zwar einmal die Ablösung des CDT sowie die Ablösung des Phosphins.

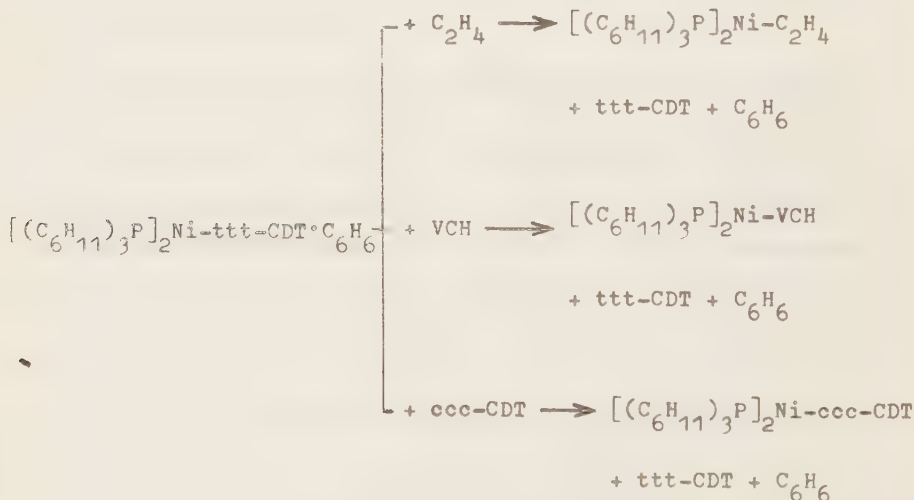


Eine Spaltung zwischen Nickel und Tricyclohexylphosphin kann bei ca. $5^\circ C$ in Benzol nur eine untergeordnete Rolle spielen. Wie die Komproportionierung zeigte, müßte nämlich die so gebildete $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-CDT$ -Spezies zwangsläufig in das Monophosphin-Ni-cyclododecatrien übergehen. $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ zeigt in Benzol volles Molekulargewicht und reagiert mit Tricyclohexylphosphin sehr langsam zum Bisphosphin-Komplex.

$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ läßt sich aber nach Auflösen in Benzol bei Raumtemperatur als solches sofort wieder isolieren. Damit ist auch für $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$, für das noch am ehesten eine Spaltung zwischen Nickel und Phosphin in Frage käme, eine Spaltung zwischen Nickel und CDT bewiesen.

Molekulargewichtsmessungen bei diesen Verbindungen zeigen für ca. 2 %ige benzolische Lösungen vollständige Dissoziation in Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O) und Cyclododecatrien an. Da-

mit hat man ähnlich wie mit dem Bis-triphenylphosphin-Ni-äthylen nun auch ein potentielltes Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O) zur Hand, das sich sehr glatt zum Beispiel mit anderen Olefinen umsetzen läßt. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß sich das Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-ttr-CDT sehr einfach und schnell darstellen läßt. Man löst ttr-CDT-Ni(O) zusammen mit Tricyclohexylphosphin bei Raumtemperatur in Benzol auf. Nach kurzer Zeit fällt $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttr-CDT$ mit einem Kristallbenzol in Form von hellgelben Nadeln an. Folgende Umsetzungen wurden damit unter anderem ausgeführt:



IV. ^1H -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{O})$ -Komplexen, die Cyclo-
dodecatriene enthalten

^1H -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{O})$ -Verbindungen der Cyclododecatriene
in Deuterobenzol bzw. Deuterotoluol

Tabelle 5

Verbindung	τ -Werte und Intensitätsverhältnis
ttt-CDT-Ni(O)	5,7; 7,7 nicht exakt zu ermitteln
ccc-CDT-Ni(O)	5,24; 7,68 6,3 : 11,7
$(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}\cdot$ Ni-ttc-CDT	(2,55, 2,84); (5,46, 5,94); (8,05, 8,91) 28,7 : 4,9 : 11,4
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-}$ tcc-CDT	(4,54, 5,58, 5,90); (7,47, 8,24, 8,75); 6 : 45
$(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}\cdot$ Ni-tcc-CDT	(4,78, 5,61, 6,31); (7,8, 8,35, 8,83) 6 : 12
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-}$ ttt-CDT $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	(4,58, 5,02, 5,7); (8,34) 3 : 81
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-}$ ccc-CDT	(5,21); (7,71, 8,5) 3 : 78
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-}$ ccc-CDT	(2,58, 3,03); (4,45, 5,18); (6,9, 7,88) 29,5 : 5,7 : 12,7

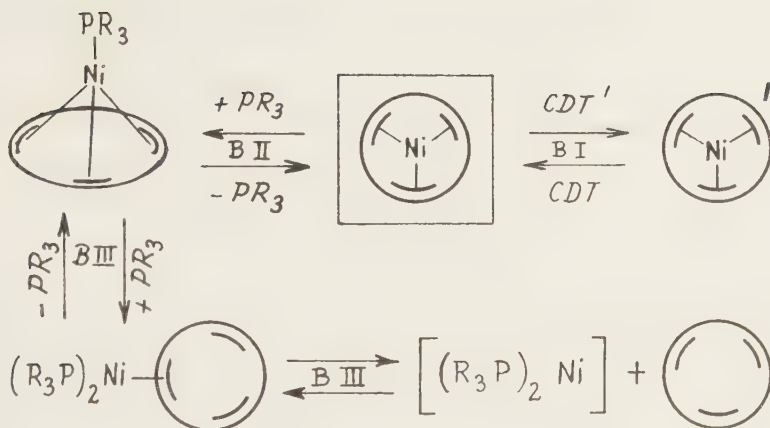
Sämtliche ^1H -NMR-Spektren der CDT-Ni und R_3PNiCDT bzw.

$[\text{R}_3\text{P}]_2\text{NiCDT}$ weisen sehr breite Signale auf. Ob die Ursache dafür

Austauschvorgänge, wie in B I, II und III geschildert, oder Ringinversionen des CDT sind, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Selbst Messungen bei $-60^{\circ}\text{C}((\text{o}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}\cdot\text{Ni}-\text{tcc}-\text{CDT})$ zeigten keinen Temperatureffekt. So stimmen die ^1H -NMR-Spektren eigentlich nur mit der Zusammensetzung der Verbindungen überein, weitere Aufschlüsse über die Struktur sind aus ihnen leider nicht zu erhalten. Mit Hilfe der Phosphorresonanz, Röntgenstrukturanalyse und magnetischer Messungen sind vermutlich weitere Informationen zu bekommen.

V. Diskussion der Austauschvorgänge im Zusammenhang mit der katalytischen Bildung von Cyclododecatrien

In den vorangegangenen Kapiteln wurde beschrieben, auf welcher verschiedenartigen Weise ein Nickelatom an Cyclododecatrien gebunden sein kann. Möglicherweise sind die dort behandelten Komplexverbindungen als stabilisierte und deshalb isolierbare Zwischenstufen der letzten Schritte bei der katalytischen Cyclotrimerisation anzusehen, in denen das Cyclododecatrien vom Nickel durch Butadien verdrängt wird, so daß die Cyclotrimerisation weiter in Gang bleibt. Am Anfang der folgenden Betrachtungen möchte ich ein Übersichtsschema stellen, in dem noch einmal die wechselseitigen Beziehungen zwischen den einzelnen Cyclododecatrien-Komplexen des $\text{Ni}(0)$ zum Ausdruck kommen:



Nach bisher vorliegenden Untersuchungen ¹⁶⁾ hängt die Isomerenverteilung der katalytisch am "nackten Nickel" gebildeten Cyclododecatriene wesentlich von der Butadienkonzentration und der Temperatur ab. Wenn die Voraussetzung zutrifft, daß im Verlaufe des katalytischen Prozesses unter anderem die Stufe des Ni·CDT durchlaufen wird, dann ist sicher auszuschließen, daß die Isomerenverteilung durch die unterschiedlichen Stabilitäten der verschiedenen Ni·CDT (erkennbar nach B I) maßgeblich beeinflusst wird. Das all-cis-CDT, das mit Ni(O) den stabilsten Komplex bildet, wird katalytisch überhaupt nicht gebildet.

Im Zusammenhang damit seien ebenfalls die Tri(2-biphenyl)-phosphit-Ni(O)-cyclododecatriene erwähnt, die in der Reihe der $\text{R}_3\text{P}\text{Ni}(\text{O})\text{-CDT}$ die stabilsten Verbindungen darstellen (B II). Ein Katalysatorsystem der Zusammensetzung 1 Ni(O) + 1 (Ph-O)₃P überführt Butadien mit Ausbeuten unter 1 % in Cyclododecatrien; Hauptprodukt ist Cyclooctadien. Andererseits ist es mir nicht gelungen, ein (o-C₆H₅-C₆H₄O)₃P·NiCOD zu synthetisieren. Für

die Zusammensetzung der aus Butadien katalytisch gebildeten Ringolefine sind also die hier erwähnten Komplexverbindungen nicht entscheidend; es ist sogar fraglich, ob während der Katalyse solche Stufen durchlaufen werden, wie sie die isolierbaren Komplexe darstellen. Die Isomerenverteilung wird dagegen durch Vorkomplexe bestimmt. Bezüglich der CDT-Synthese weiß man darüber zur Zeit folgendes ¹⁷⁾:

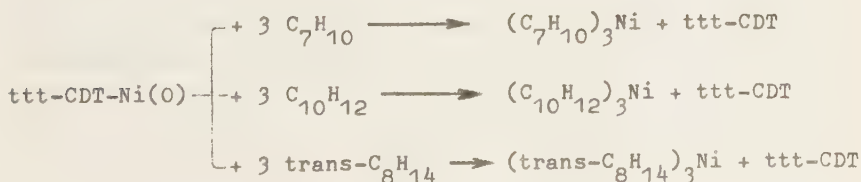
Drei Butadienmoleküle treten am Ni(O) zu einer C_{12} -Kette zusammen, deren Enden über π -Allylgruppen mit dem Nickel verbunden sind. Unter der Einwirkung von Elektronendonatoren wie Butadien tritt Ringschluß zum Cyclododecatrien ein. Das CDT wird durch weiteres Butadien vom Nickel verdrängt und die 12er-Kette von neuem aufgebaut.

Die dargestellten $\text{R}_3\text{P-Ni-cyclododecatriene}$ könnten insofern in einer gewissen Beziehung zur katalytischen Cyclotrimerisation stehen, als die Induzierung des Ringschlusses und die Verdrängung des CDT's anstatt von Butadien auch durch ein Phosphin oder Phosphit übernommen werden kann. Während die Bindungsbeziehung des Cyclododecatriens zum Ni(O) in den $\text{R}_3\text{P-Ni-CDT's}$ noch sehr intensiv ist - alle drei Doppelbindungen sind am Nickel gebunden -, tritt das CDT in den Bisphosphin-Komplexen nur noch mit einer trans-Doppelbindung mit dem Ni(O) in Wechselwirkung. Diese Bindung ist zudem schwach, wie das Dissoziationsgleichgewicht in Benzol anzeigt (B III). Auffällig ist, daß das all-trans-CDT im Zuge einer Bis-phosphin-Ni-Bildung so sehr viel leichter mit Tricyclohexylphosphin verdrängt werden kann als das tcc-CDT. In jedem Falle können die oben besprochenen Komplexverbindungen als Modelle einzelner Zwischenstufen der Katalyse angesehen werden.

C. Ni(O)-Komplexe gespannter Olefine

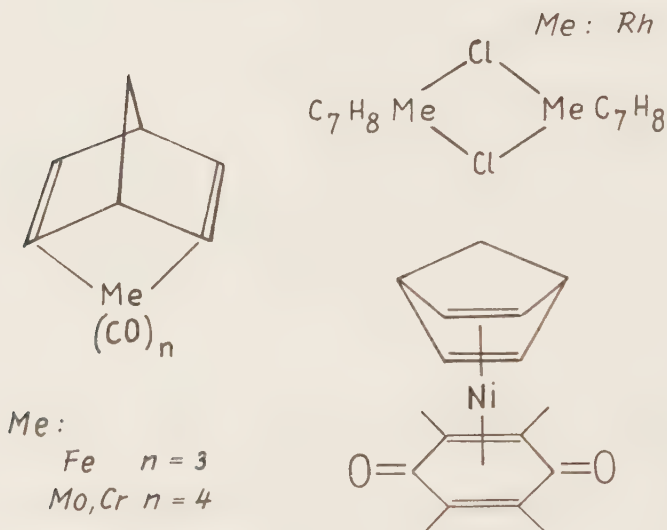
I. Nickelkomplexe der Form (Olefin)₃Ni(O)

A. Yamamoto und G. Wilke konnten zeigen, daß Ni(O) mit den gespannten Olefinen wie Bicyclohepten und dimerem Cyclopentadien stabile Komplexe der Form Ni(Olefin)₃ bildet¹⁵⁾. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als diese neuen Komplexsysteme ohne die stabilisierende Wirkung eines chelatierenden Liganden oder zusätzlicher Phosphinliganden gebildet werden. Die farblosen Komplexe sind sowohl nach der üblichen Reduktionsmethode - Ni(acac)₂ + 3 Olefin + Al(Alk)₃ - als auch durch Umsetzung von Ni(O)-Komplexen wie ttt-CDT-Ni(O) und (COD)₂Ni(O) mit gespannten Olefinen erhältlich. Es hat sich herausgestellt, daß die letztere Methode wie im Fall des all-cis-CDT-Ni(O) der ersteren vorzuziehen ist, da die Trennung der sehr empfindlichen Komplexe von den aluminiumorganischen Verbindungen, die im allgemeinen Schwierigkeiten bereitet, entfällt. Trans-Cycloocten liefert mit ttt-CDT-Ni(O) ebenfalls ein (C₈H₁₄)₃Ni, während Cyclobuten nicht reagiert¹⁸⁾.

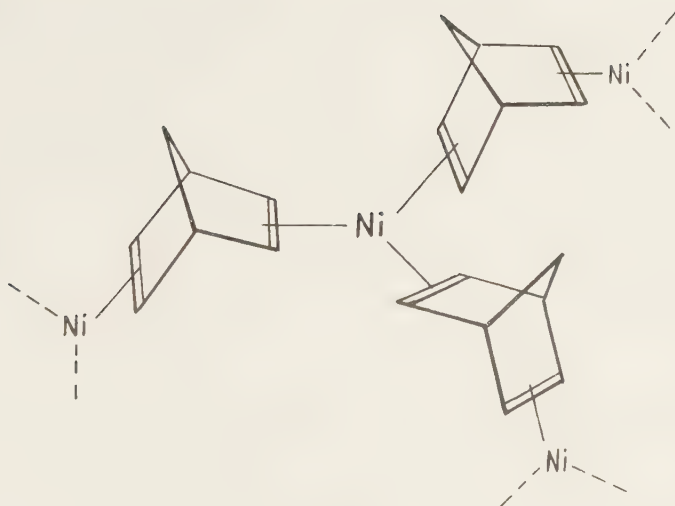


Es war zu vermuten, daß das Bicycloheptadien als gespanntes Olefin mit zusätzlichem Chelatcharakter zu einem besonders stabilen Ni(O)-Komplex führen würde, etwa zu einem dem (COD)₂Ni(O) analogen (C₇H₈)₂Ni(O), zumal Bicycloheptadien in der Literatur

als Komplexligand am Nickel und anderen Übergangsmetallen beschrieben worden ist, wobei es als chelatisierender Ligand fungiert ^{19) 20) 21)}.

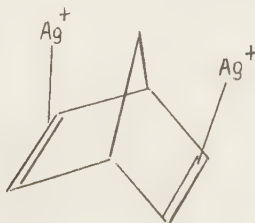


Die Umsetzung von ttt-CDT-Ni(O) mit Bicycloheptadien in Äther führte aber zu schwerlöslichen, fleischfarbenen Produkten, deren Nickelwerte und Schwerlöslichkeit darauf hinwiesen, daß polymere Produkte vorliegen müssen, in denen das Bicycloheptadien nicht als chelatisierendes Diolefin wirkt, sondern intermolekular bifunktionell ein polymeres Netzwerk aufbaut.



Auch die Umsetzung von ttt-CDT-Ni(O) in reinem Bicycloheptadien führte nach Aufarbeitung, bei der überschüssiges Bicycloheptadien abgezogen und anschließend Äther zugegeben wurde, zu ähnlichen polymeren Produkten.

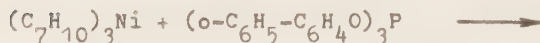
Es ist anzunehmen, daß die Nickelatome bezüglich des Bicycloheptadiens, wie es im $(\text{AgNO}_3)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ vermutet wird ²²⁾, in *exo*-Stellung angeordnet sind.



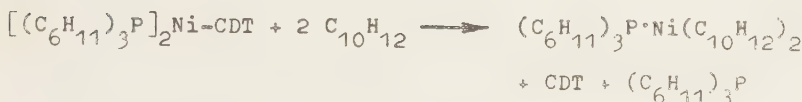
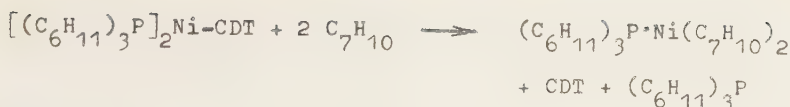
Diese Anordnung scheint ganz allgemein für die hier untersuchten Ni(O)-Komplexe von überbrückten Ringolefinen wie Bicyclohepten, Bicycloheptadien und dimeres Cyclopentadien zu gelten, denn die ^1H -NMR-Spektren von $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3\text{Ni}$, $(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Olefin})_2$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Olefin})$ sprechen dafür. Doch sei zunächst die Darstellung einiger Ni(O)-Komplexe behandelt, die als Liganden gespannte Olefine und zusätzlich Phosphine bzw. Phosphite enthalten.

II. Nickelkomplexe der Form $(\text{Olefin})_2\text{Ni}(\text{O})\text{PR}_3$

Versetzt man eine Lösung von $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3\text{Ni}$ mit einer verdünnten Lösung von $(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$, so erhält man unter Verdrängung eines Bicycloheptens das Mono-[tri(2-biphenyl)-phosphit]-Ni-bis(bicyclo[2:2:1]hepten-2):



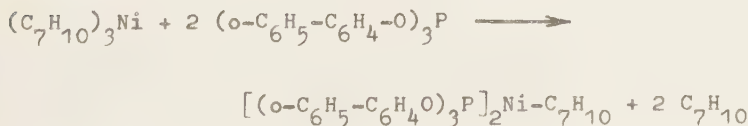
Einen weiteren Zugang in diese neue Komplexgruppe $\text{R}_3\text{PNi}(\text{Olefin})_2$ stellt die Behandlung von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{NiCDT}$ mit gespannten Olefinen dar; hierbei werden Cyclododecatrien und Tricyclohexylphosphin abgespalten:



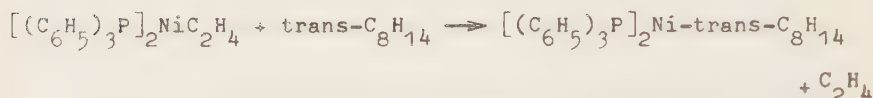
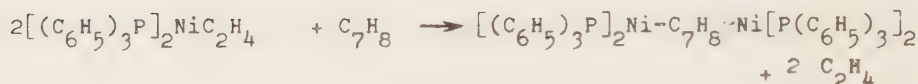
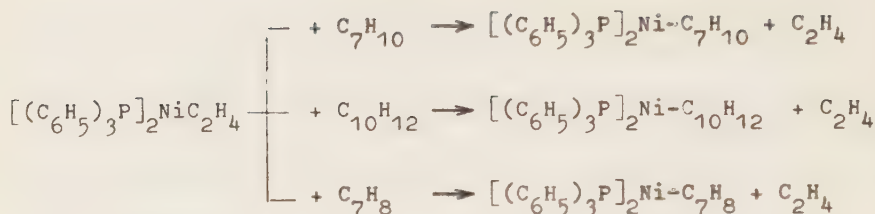
$R_3P \cdot Ni(Olefin)_2$ -Komplexe sind wie die $(Olefin)_3Ni$ -Komplexe farblos.

III. Nickelkomplexe der Form $Olefin-Ni(O)(PR_3)_2$

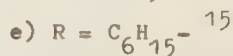
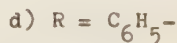
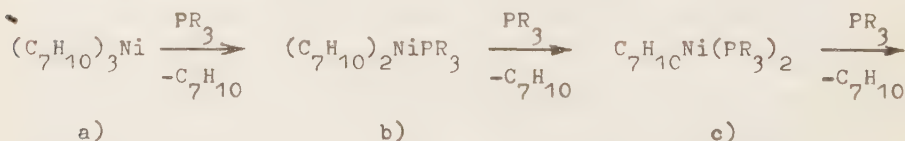
Gelb gefärbte Bis-phosphin- bzw. Bis-phosphit-Ni-Olefin-Komplexe konnten hergestellt werden, indem man den reinen Olefinkomplex im Molverhältnis 1:2 mit Phosphinen oder Phosphiten umsetzte:



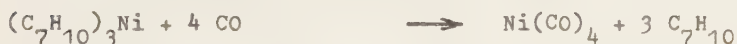
Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für diesen Komplextyp beruht auf der Umsetzung von gespannten Olefinen mit Bis-phosphin-Ni(O)-Olefin-Komplexen, in denen das Olefin locker gebunden sein muß. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_2H_4$ und $[(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P]_2Ni-C_2H_4$ beispielsweise reagieren mit Bicyclohepten nicht, während $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CDT$ mit gutem Erfolg eingesetzt werden können:



Mit Phosphinen läßt sich also das Biscyclohepten aus dem $(C_7H_{10})_3Ni$ nacheinander verdrängen, und dabei sind alle Zwischenkomplexe isolierbar:



Die Zusammensetzung der Verbindungen (Kap. C.I., II., III.) ergab sich auf Grund der Nickelwerte, und in einigen Fällen wurden auch die Olefine mit CO verdrängt und dann gaschromatographisch bestimmt.



IV. ¹H-NMR-Spektren

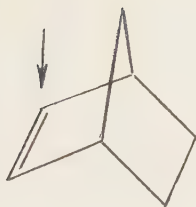
Tabelle 6

¹H-NMR-Spektren in Deutero benzol bzw. Deuterotoluol

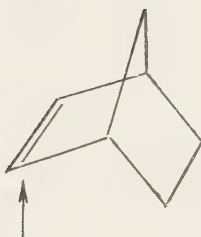
Verbindung	τ -Werte und Intensitätsverhältnis						
C_7H_{10}	4,03	7,21	8,3-9,2				
	1	:	1	:	3		
C_7H_8	3,35	6,54	8,07				
	2	:	1	:	1		
$(C_7H_{10})_3Ni$ ¹⁵⁾	6,8	7,01	8,40	9,58	10,36		
	2	:	2	:	4	:	1 : 1
$(trans-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(C_7H_{10})_2$	(2,25 3,14); (7,17 7,57) 8,78 9,84 10,44						
	27,7	:	7,2	:	8,3	2,0	1,8
$[(O-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P]_2 \cdot Ni-C_7H_{10}$	7,31	7,96	9,0	9,94			
	1,9	:	2,0	:	4,1	:	2,0
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$	(2,37 2,95) 7,14 7,69 8,69 8,69 9,20						
	31	:	2	:	2	:	4 : 1 : 1
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_{10}H_{12}$	(2,42 2,99) 4,41 7,04 7,81 8,4 9,06						
	29,5	:	2	:	3	:	5 : 1 : 1
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8$	3,35 und zahlreiche Signale, die schwer zuzuordnen sind.						

$(trans-C_8H_{14})_3Ni$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-trans-C_8H_{14}$ wurden wegen schlechter Löslichkeit nicht vermessen.

Das Nickelatom könnte am Bicyclohepten, Bicycloheptadien und am dimeren Cyclopentadien sowohl in exo- als auch in endo-Stellung gebunden sein.

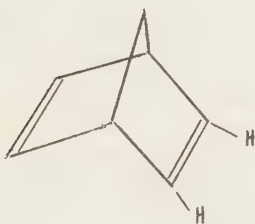


exo

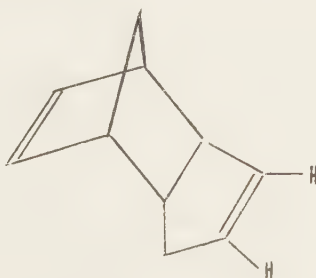


endo

In den Spektren von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_{10}H_{12}$ erscheinen Signale bei 3,35 bzw. 4,41 τ , die man Protonen an nicht komplexgebundenen Doppelbindungen zuordnen kann, da die Lage dieser Signale die gleiche ist wie bei den reinen Olefinen.



3,35 τ

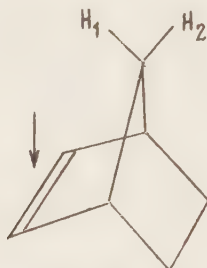


4,41 τ

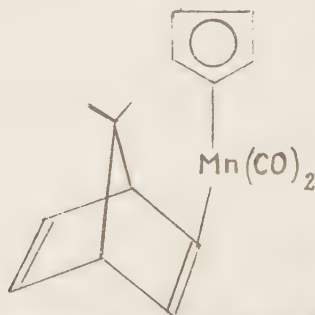
Stünde das Nickelatom in endo-Stellung, so müßte es zwangsläufig mit beiden Doppelbindungen in Wechselwirkung treten, wie es die Bindungsverhältnisse im $C_7H_8Fe(CO)_3$ ¹⁹⁾ und $(C_{10}H_{12}-RhCl)_2$ ²³⁾ erkennen lassen, in denen das Bicycloheptadien und das dimere Cyclopentadien als chelatisierende Diolefine an das Metall gebunden sind.

Die 1H -NMR-Spektren geben also deutliche Hinweise für das Vorliegen der exo-Isomeren. Dies aber bedeutet für die beiden Protonen in der Methylenbrücke eine unterschiedliche Umgebung. In den 1H -NMR-Spektren der entsprechenden Komplexe treten bei höhe-

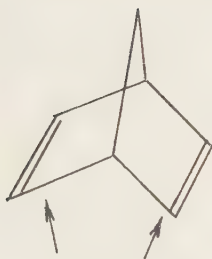
ren Feldstärken zwei getrennte Signale auf, die diesen Protonen zugeordnet werden müssen.



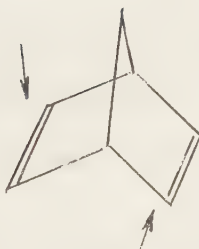
Aus der Tabelle geht hervor, daß der Unterschied in der Abschirmung von H_1 und H_2 zwischen 0,5 und 0,8 ppm beträgt. Diese Werte sind vergleichbar mit der Aufspaltung der beiden analogen Protonen in einem von E.O. Fischer untersuchten Mangankomplex ²⁴⁾, für den ein $\Delta \approx 0,75$ ppm gefunden wird.



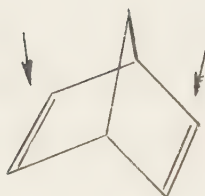
Für den Zweikernkomplex $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8-Ni[PC_6H_5]_2$ kann bereits aus sterischen Gründen das endo-endo-Isomere ausgeschlossen werden. Da wegen schlechter Löslichkeit kein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, kann zwischen den beiden noch möglichen exo-endo- und exo-exo-Isomeren nicht unterschieden werden.



endo-endo



endo-exo



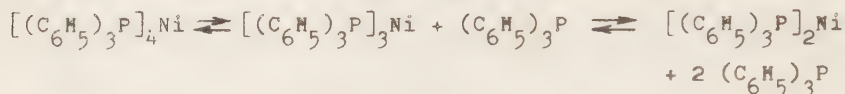
exo-exo

Im $[(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_7\text{H}_{10}$ scheint das Nickel die endo-Stellung einzunehmen, denn die beiden Signale für H_1 und H_2 fallen bei $9,94 \tau$ zusammen. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Wirkung der sehr sperrigen Phosphitliganden zurückzuführen.

V. Die Verdrängung des Tricyclohexylphosphins vom Nickel mit Hilfe von Olefinen

Für gespannte Olefine scheint besonders charakteristisch zu sein, daß sie auf Grund ihrer vorzüglichen Ligandeneigenschaften reine Nickelolefin-Komplexe derselben Koordinationszahl auszubilden vermögen, wie sie bei reinen Phosphin-Nickel-Komplexen wie etwa $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Ni}$ beobachtet wird. Sinngemäß hätte man die Komplexe $\text{R}_3\text{P}(\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{10})_2)$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni-C}_7\text{H}_{10}$ als Systeme aufzufassen, in denen das Bicyclohepten die Ligandenfunktionen des Triphenylphosphins übernommen hat. In Kap. C II wurde schon darauf hingewiesen, daß am Nickel gebundenes Tricyclohexylphosphin durch Bicyclohepten verdrängt werden kann, d.h. die wechselseitige Verdrängbarkeit und Vertretbarkeit von Phosphin bzw. Phosphit und Bicyclohepten am dreifach koordinierten Ni(0) ist auffällig und läßt gewisse Vermutungen über die Ähnlichkeit der Ligandeneigenschaften aufkommen. Diese Frage soll im letzten Kapitel D noch einmal angeschnitten werden. Zunächst möchte ich auf die unterschiedliche Bindungsstärke von Triphenylphosphin bzw. Tricyclohexylphosphin am Ni(0) eingehen.

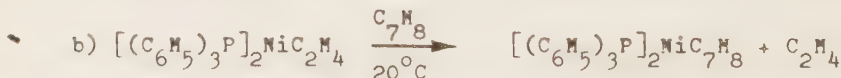
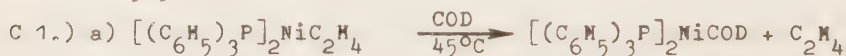
Triphenylphosphin bildet mit Ni(O) die beiden kristallinen Komplexe $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ und $[(C_6H_5)_3P]_3Ni^{11)}$. Diese Komplexe dissoziieren in benzolischer Lösung unter Abspaltung von Triphenylphosphin, d.h. folgende Dissoziationsgleichgewichte werden beobachtet:



Gewisse Anhaltspunkte dafür, daß die Dissoziation auch noch weiter zu gehen vermag:



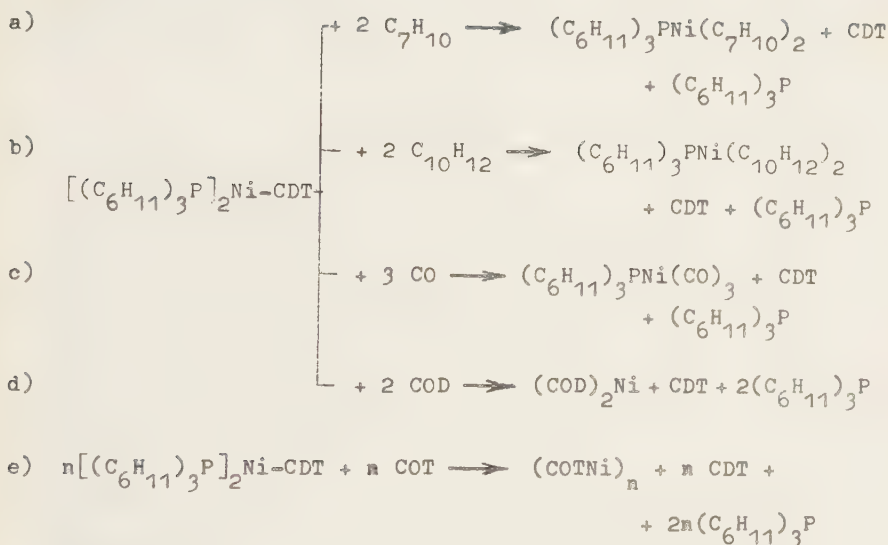
kann man darin sehen, - sofern man eine aktive Verdrängung ausschließt, - daß bei der Umsetzung von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ mit Cyclooctatetraen das polymere $(NiCOT)_n^{11)}$ entsteht. Umsetzungen mit COD und Bicycloheptadien dagegen, also Umsetzungen mit vergleichbar starken Liganden, ergeben immer, auch bei Reaktionsführung in reinem COD oder Bicycloheptadien, Komplexverbindungen, in denen das $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)$ erhalten bleibt.



Vom Tricyclohexylphosphin sind keine reinen Phosphin-Ni(O)-Komplexe bekannt. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni$ -CDT reagiert mit weiterem Tricyclohexylphosphin nicht. Man erhält den Cyclododecatrienkomplex unverändert zurück.

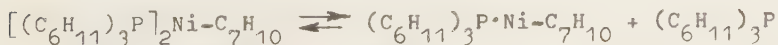
Die entsprechenden Umsetzungen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni$ -CDT mit Bicyclohepten, dimerem Cyclopentadien, CO, Cyclooctadien und Cyclooctatetraen dagegen zeigen, daß in verdünnter Lösung sogar beide Tricyclohexylphosphine vom Nickel verdrängt werden können:

C 2.)



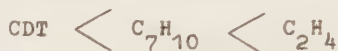
Der Vergleich von C 1 a) mit C 2 d) verdeutlicht besonders schön die unterschiedliche Bindungsstärke beider Phosphine am Nickel-COD-System.

Das sehr stabile $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_2\text{H}_4$, für das man in Benzol praktisch das volle Molekulargewicht findet, reagiert mit Bicyclohepten nicht. Voraussetzung für die Reaktion C 2.) a) ist demnach zunächst die Bildung von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_7\text{H}_{10}$, das aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-CDT}$ und Bicyclohepten herstellbar ist (III) und in dem die Bindung zwischen dem Nickel und dem Tricyclohexylphosphin z.B. gemäß

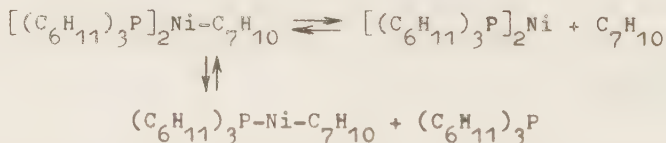


so weitgehend gelockert wird, daß ein zweites Bicyclohepten gebunden werden kann. Aus diesen experimentellen Befunden läßt

sich zweierlei ableiten: Für die Olefine Cyclododecatrien, Bicyclohepten und Äthylen ergibt sich bezüglich der Bindungsstärke am $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni(O)$ folgende Rangfolge:



Dabei ist Äthylen nicht nur der bessere olefinische Ligand für das $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni(O)$ -System, sondern das Äthylen verfestigt zusätzlich die beiden Ni-Phosphin-Bindungen, während Bicyclohepten diese lockert. Das $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ stellt also ein Komplexsystem dar, in dem die Bindungsbeziehungen zwischen Nickel und Tricyclohexylphosphin bzw. Nickel und Bicyclohepten von vergleichbarer Stärke sind. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt eine gewisse Dissoziation an (Mg. 712, Gef. 650). Neben einer Abspaltung von Bicyclohepten ist eine solche von Tricyclohexylphosphin nicht ausgeschlossen:



Normalerweise muß in Bis-phosphin-Ni-Olefin-Komplexen als schwächste Bindung die Nickel-Olefin-Bindung angesehen werden. Dies gilt natürlich im besonderen für Bis-triphenylphosphin-Ni-Olefin-Komplexe, weil in diesen das Triphenylphosphin besonders fest an das Nickelatom gebunden ist, es gilt aber auch im Falle des $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$, wie eindeutig gezeigt werden konnte (B III).

Die folgende Tabelle gibt für einige Verbindungen die in Benzol gemessenen Molekulargewichte wieder:

Tabelle 7

Verbindung	Konzentration g Komplex/g Benzol	Molekular- gewicht
		Ber. Gef.
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$		611 ¹¹⁾ 570
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$	1,3/48	676 600
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_{10}H_{12}$	1,4/49	715 660
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_7H_{10}$	1,2/48	712 650
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttc-CDT$	0,5/30	780 390

Lösungen der in der Tabelle aufgeführten Triphenylphosphin-Komplexe färben sich nach einiger Zeit dunkel. Es tritt irreversible Spaltung zum Ni(O)-phosphid ein (s. Seite 38). Stabil sind dagegen Lösungen der Tricyclohexylphosphin-Komplexe. Selbst das im benzolischer Lösung vollständig dissoziierte

$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttc-CDT$ ist lange Zeit haltbar, weil die $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni(O)$ -Spezies stabil ist. Ein entsprechender Vergleich ist zwischen dem instabilen $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-COD$ und stabilen $[(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P]_2Ni-COD$ gegeben. Der Phosphitkomplex wurde aus $(COD)_2Ni$ und $(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P$ hergestellt.

Es ist also festzustellen und besonders hervorzuheben, daß die scheinbare Stabilität der Verbindungen in Lösung weniger von der Stärke der Ni-Olefin-Bindung als von der Stabilität der bei der Dissoziation entstehenden Teilchen bestimmt wird.

D. Diskussion der Bindungsverhältnisse in Ni(O)-Komplexen mit
olefinen und Phosphinen bzw. Phosphiten als Liganden

Im letzten Abschnitt möchte ich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unter etwas allgemeineren Gesichtspunkten diskutieren und dabei auch bereits bekannte, z.T. aber vereinzelt stehende Befunde in die Diskussion mit einbeziehen.

Chelatisierende Olefine, die wie COD⁴⁾, COT⁴⁾ und ccc-CDT cis-Doppelbindungen enthalten, bilden stabile Ni(O)-Olefin-Komplexe. Im Nickel-cyclododecatrien können an die Stelle der cis-Doppelbindungen trans-Doppelbindungen treten. ttt-CDT-Ni(O) ist gut herstellbar⁴⁾. Die Komplexe tcc-CDT-Ni(O) und ttc-CDT-Ni(O) lassen sich bisher nicht oder nur schlecht in reiner Form darstellen.

Die vierte Koordinationsstelle des Nickels in den vier isomeren Nickelcyclododecatrienen kann mit den verschiedensten Phosphinen und Phosphiten oder durch CO besetzt werden. Die Variabilität bezüglich der Phosphine und der Isomeren des CDT zeigt, daß der dreizählige chelatisierende Olefinligand sehr anpassungsfähig ist. Gleichzeitig läßt aber auch die Reihe dieser Komplexe Abstufungen und sogar Grenzen in der Stabilität erkennen.

(COD)₂Ni bildet mit Triphenylphosphin bzw. Phosphiten unter Verdrängung eines Cyclooctadiens die Komplexe $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-COD^{11)}$ und z.B. $[(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P]_2Ni-COD$. Der entsprechende Tricyclohexylphosphin-Komplex dagegen konnte nicht dargestellt werden.

Nicht chelatisierende Olefine wie Äthylen lassen sich ohne zusätzliche Phosphinliganden am Nickel nicht fixieren. Erst die

Wechselwirkung solcher Olefine mit gleichzeitig an das Nickel gebundenen Phosphinen führt zu stabilen Komplexen des Typs $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$, das als Vertreter der Gruppe der Bis-phosphin-Nickel-Olefin-Komplexe ¹¹⁾ genannt sei, die ihrerseits Untergruppen aufweist, da z.B. alkylierte Doppelbindungen wie die des Propylens ¹¹⁾ oder Vinylcyclohexens als Gegenliganden statt Triphenylphosphin Tricyclohexylphosphin benötigen. Mittlere Ringolefine, die sowohl trans- als auch cis-Doppelbindungen enthalten, bilden ebenfalls Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-Olefin-Komplexe $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CDT$, $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tc-CDD$, dabei tritt das Nickel vorzugsweise mit einer trans-Doppelbindung in Wechselwirkung. Cyclohexen dagegen wird nicht komplexgebunden ¹¹⁾.

Gespannte Olefine wie Bicyclohepten, dimeres Cyclopentadien und trans-Cycloocten bilden ohne Chelateffekt und ohne Phosphinstabilisierung reine $Ni(O)-Olefin$ -Komplexe der Form $(Olefin)_3Ni(O)$. Das gespannte Olefin läßt sich stufenweise mit Phosphinen und Phosphiten vom Nickel verdrängen. Dies führt in die neue Gruppe der $PR_3Ni(Olefin)_2$ -Komplexe und wiederum zu $(PR_3)_2Ni-Olefin$ -Komplexen.

Schließlich bildet $Ni(O)$ reine Komplexe des Typs $Ni(PR_3)_4$ ($R = F, Cl, Br$ ²⁵⁾, C_6H_5-O- , C_6H_5- ¹¹⁾) sowie auch ein $Ni[P(C_6H_5)_3]_3$ ¹¹⁾.

Unter gewissen Vorbehalten kann man für die aufgezählten Liganden eine rein empirische Reihenfolge aufstellen, die eine fallende Tendenz des Liganden, an das Nickelatom gebunden zu werden, repräsentiert:

Phosphine und Phosphite, chelatisierende Olefine, gespannte Olefine > Äthylen > Propylen und Vinylcyclohexen > nicht gespannte trans-Doppelbindungen von Ringolefinen > nicht gespannte

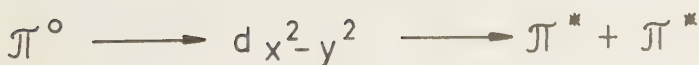
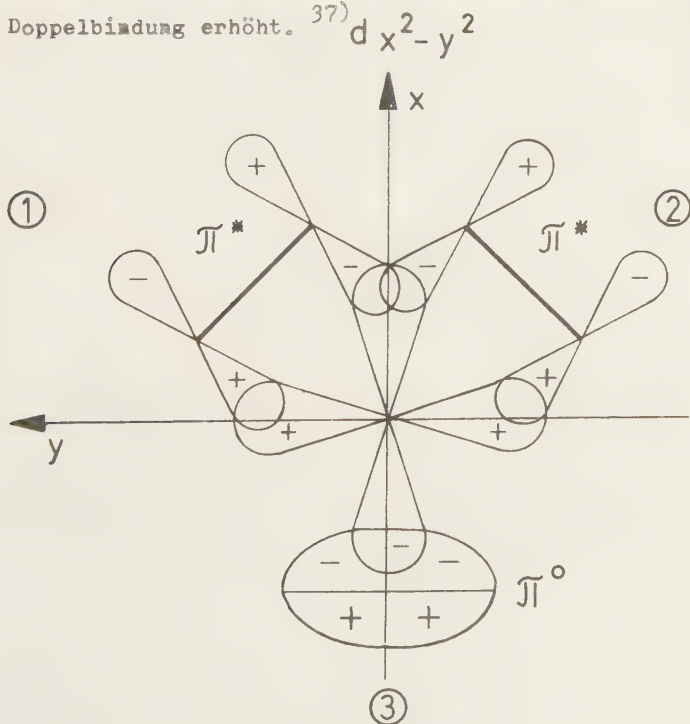
te cis-Doppelbindungen von Ringolefinen .

Zur Beschreibung einer Olefin-Metall-Bindung werden die von Dewar ²⁶⁾ sowie Chatt und Duncanson ²⁷⁾ entwickelten Bindungsvorstellungen zugrunde gelegt. Danach sind in einer Bindung eines Olefins an ein Übergangsmetall eine dative σ -Bindung und eine π -Rückbindung wirksam. Die σ -Bindung kommt durch Überlappung gefüllter π -Orbitale des Olefins mit leeren Orbitalen des Metalls zustande, die Rückbindung durch Überlappung von gefüllten d-Orbitalen oder Hybridorbitalen des Metalls mit dem antibindenden π -Orbital des Olefins. Eine stabile Olefin-Metall-Bindung kommt dann zustande, wenn insgesamt ein weitgehender Ladungsausgleich möglich ist.

In Kapitel B I wurde darauf hingewiesen, daß das all-cis-CDT-Ni(O) vielleicht deshalb stabiler ist als das all-trans-CDT-Ni(O), weil möglicherweise konformative Spannungen eine Aktivierung der Doppelbindungen hervorrufen, so daß das Nickelatom wie im Falle des Tris-bicyclohepten-Ni(O) mit den aktivierten cis-Doppelbindungen intensiver in Wechselwirkung zu treten vermag. Am Dreidingmodell ist zu erkennen, daß nur eine geringe Verdrehung der cis-Doppelbindungen aus der Ebene der idealen Kronenform ausreicht, um die konformativen Spannungen weitgehend aufzuheben. In jedem Falle liegen die drei Doppelbindungen des all-cis-CDT-Ni(O) praktisch in einer Ebene, während sie beim all-trans-CDT-Ni(O) propellerartig angeordnet sind.

Betrachtet man die bindenden und die antibindenden MO der drei Doppelbindungen, so liegen im Falle des all-cis-CDT-Ni(O) alle Orbitale in der gleichen Ebene. Die Symmetrie ist C_{3v} .

Alle drei Doppelbindungen wirken über diese Orbitale gegenüber dem Nickelatom sowohl als Akzeptor als auch als Donator. Betrachtet man zunächst abweichend vom üblichen Chatt-Duncanson-Schema nur die Wechselwirkung der bindenden und der antibindenden Orbitale der Doppelbindungen mit den nicht hybridisierten d-Orbitalen des Nickels, so erkennt man, daß über die d_{xy} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Nickels starke Wechselwirkungen zwischen dem Donator MO der Doppelbindungen auf der einen Seite mit dem Akzeptor MO der Doppelbindungen auf der anderen Seite zustande kommen können. Dabei ist wichtig, zu bemerken, daß die Beanspruchung eines Akzeptor MO einer Doppelbindung zugleich die Donatorfähigkeit derselben Doppelbindung erhöht.³⁷⁾



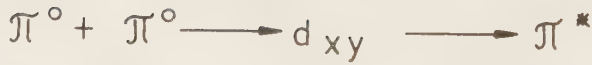
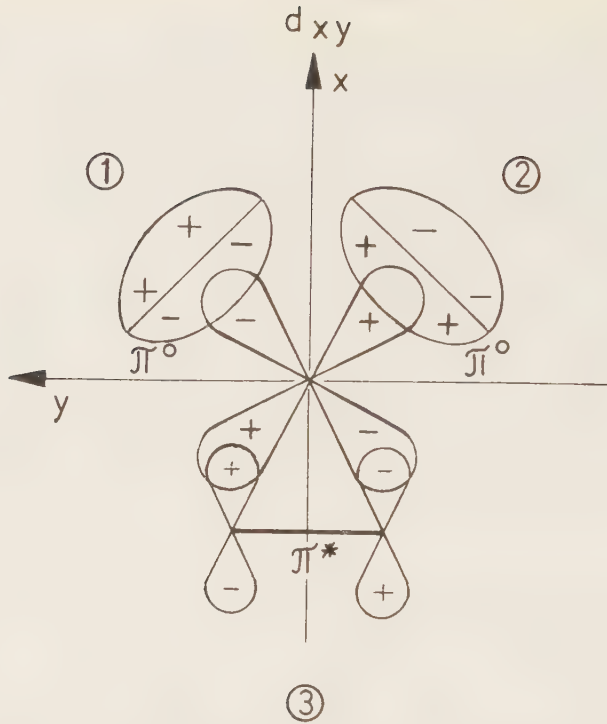
③

DONATOR

①

②

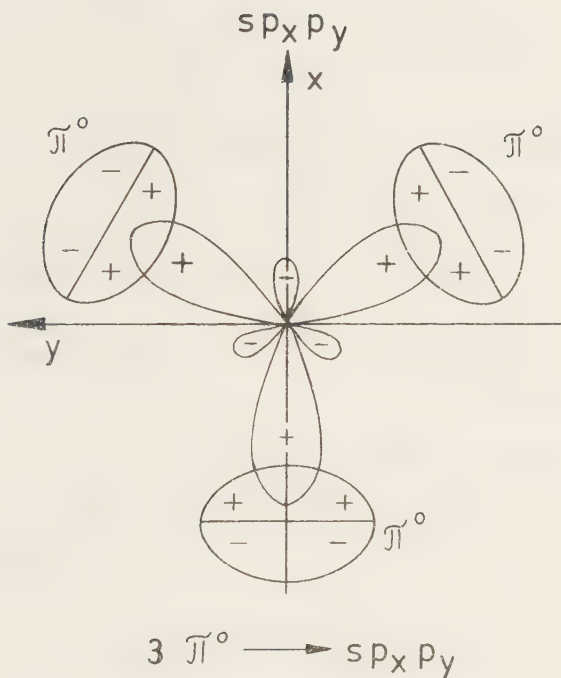
AKZEPTOR



① ②
DONATOR

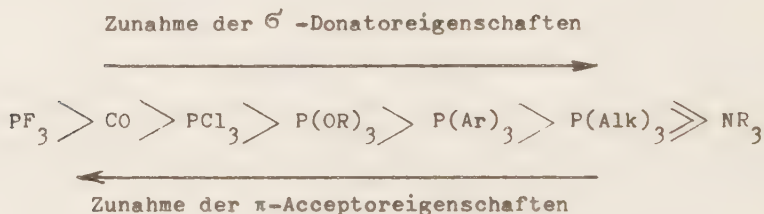
③
AKZEPTOR

Eine weitere Wechselwirkung zwischen den bindenden Orbitalen der Doppelbindungen (π^o) und dem Metallatom sollte zum Teil über ein Nickel- sp^2 -Hybrid erfolgen.



Beim all-trans-CDT-Ni(O) liegen die antibindenden Olefin-MO sowohl über als auch unter der Ebene, die vom Nickel und den Mittelpunkten der drei Doppelbindungen gebildet wird. Am Modell erkennt man, daß damit die Überlappung der Metall-d-orbitale mit den antibindenden Orbitalen der Doppelbindung keineswegs so günstig sein kann, wie es oben im Falle des ccc-CDT-Ni(O) gezeigt wurde. Möglicherweise läßt sich auf diesen Umstand die vergleichsweise geringere Stabilität des ttt-CDT-Ni zurückführen.

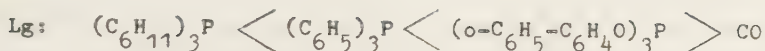
Für eine Übergangsmetall-Phosphin-Bindung ist ein ähnlich dualistisches Bindungsprinzip zu formulieren wie für eine Metall-Olefin-Bindung. Phosphine (R_3P) können einmal mit ihrem freien Elektronenpaar eine dative Bindung mit leeren Metallorbitalen ausbilden, zum anderen liegen die leeren d-Orbitale des Phosphors energetisch tief genug, so daß auch eine zusätzliche Bindung durch Elektronenrückgabe vom Metall zum Phosphin zustandekommen kann. Nach Chatt ²⁸⁾, Meriwether und Fiene ¹⁴⁾ und Kruck ²⁹⁾ ergibt sich die folgende Reihenfolge bezüglich der Bindungsfestigkeit eines Liganden am Übergangsmetall der Oxidationsstufe 0:



Auf der rechten Seite stehen vornehmlich Donatoren, mit denen bevorzugt besonders positiv geladene Metallionen stabile Komplexe bilden, während auf der linken Seite Liganden mit ausgeprägten π -Acceptoreigenschaften aufgeführt sind, die besonders fest an Metalle der Oxidationsstufe 0 gebunden sind. Damit im Einklang steht die Existenz der Komplexe $Ni(PF_3)_4$, $Ni[P(OC_6H_5)_3]_4$, $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$, $Ni[P(C_6H_5)_3]_3$ und $Ni[P(C_6H_{11})_3]_2$ (nicht isolierbar, siehe aber S. 63). Der angegebenen Rangfolge entspricht weiterhin, daß mehr Triphenylphosphinmoleküle als Tricyclohexylphosphinmoleküle an das $Ni(0)$ gebunden werden (s.S. 60)

Für das System $Lg \cdot Ni\text{-}ttt\text{-}CDT$ gilt die folgende Stabili-

tätsreihe:

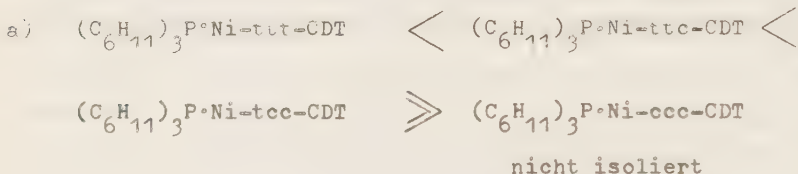


Besetzt ein zusätzlicher Ligand (PR_3 , CO) die vierte Koordinationsstelle am Nickelcyclododecatrien, so wird das Nickelatom aus dem ehemaligen Bindungsbereich des Cyclododecatriens herausgehoben. Es entsteht einerseits eine zusätzliche Lg-Ni-Bindung, während andererseits die drei Ni-Olefin-Bindungen, wenn auch geschwächt, erhalten bleiben. Die Stabilität des Addukts hängt nun sowohl von der Stärke der Lg-Ni-Bindung als auch davon ab, inwieweit der Ligand die Elektronendichte des Nickels zu erhöhen vermag, damit dieses zusätzlich Ladung in die antibindenden Orbitale der Doppelbindungen abgeben kann, wodurch die Bindungsbeziehung zwischen Nickelatom und Cyclododecatrien wieder verstärkt wird.

CO bildet zwar selbst zum Nickelatom eine starke Bindung aus, es ist aber auf Grund seiner ausgeglichenen σ -Donator- und π -Acceptor-Eigenschaften nicht imstande, die Ni-Olefin-Bindungen zu stabilisieren, d.h. das Addukt ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Andererseits könnte Tricyclohexylphosphin auf Grund seiner guten Donatoreigenschaften den stabilisierenden Ladungsübergang sehr wohl ermöglichen, jedoch ist es selbst wegen zu geringer π -Acceptorqualitäten zu schwach an das Nickelatom gebunden, das Addukt ist daher sehr instabil. Vom Bis-tert.butylisopropylphosphin läßt sich überhaupt kein kristallines Addukt mehr isolieren. Triphenylphosphin und Tri-(2-biphenyl)-phosphit dagegen verfügen über die notwendigen Voraussetzungen für die Bildung eines stabilen Adduktes. Einmal bilden sie auf Grund ihrer π -Acceptorstärke eine starke Bindung zum Nickelatom aus, während sie gleichzeitig über genügend Donatoreigenschaften ver-

fügen, um die Nickel-Olefin-Bindungen zu stabilisieren. In allen Fällen ist der Ladungsausgleich über die Donator- bzw. Akzeptor-funktionen des Liganden für die Stabilität entscheidend.

Nur schwer zu deuten ist die Stabilitätsreihe der isomeren Monotricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatriene und die unterschiedliche Bereitschaft dieser Verbindungen, mit Tricyclohexylphosphin zum Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatrien weiter zu reagieren.



b) Bisphosphinbildung



Nimmt das Cyclododecatrien-Ni einen weiteren Liganden auf, so muß Umhybridisierung am Nickel ($\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$) eintreten. Dies ist zwangsläufig mit einer synchronen Drehung, d.h. Ausrichtung der drei Doppelbindungen auf das Nickel hin, verbunden, wenn diese weiter am Nickel gebunden bleiben sollen. Diese Drehung ist laut Dreidingmodell beim all-cis-CDT nur schwer zu verifizieren. Vielleicht liegt hierin der Grund für die Labilität der Monophosphinaddukte, so daß sich sofort die Bis-phosphin-Komplexe bilden.

Bei den isomeren Verbindungen mit ttt-CDT, ttc-CDT und tcc-CDT könnten neben sterischen Effekten auch unterschiedliche Bindungsbeiträge einer einzelnen trans- bzw. cis-Doppelbindung,

so wie das z.B. bei den $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni$ -CDT-Komplexen beobachtet wird, für die gefundene Stabilitätsreihenfolge entscheidend sein. Daß die Bis-phosphin-Ni-CDT-Bildung mit Tricyclohexylphosphin besonders schnell abläuft, hängt offensichtlich mit den ausgeprägten Donatoreigenschaften des Phosphins zusammen.

Für das Tris-bicyclohepten-Ni(0) ist wegen der von den Methylenbrücken ausgehenden sterischen Hinderung eine ebene Anordnung der Doppelbindungen, wie sie für das $all-cis$ -CDT-Ni(0) vorgeschlagen wurde, nicht möglich. Die 1H -NMR-Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich bezüglich der Lage der Signale von den Protonen an den Doppelbindungen sehr deutlich. Während die Signale im ttt -CDT-Ni(0) und ccc -CDT-Ni(0) im Vergleich zum freien Cyclododecatrien nur etwa um 0,5 ppm verschoben sind, beträgt die entsprechende Verschiebung beim Tris-bicyclohepten-Ni(0) nicht weniger als 2,7 - 2,8 ppm. Warum aber ist diese Verbindung stabiler als ttt -CDT-Ni(0)? Es ist möglich, daß von vornherein die relative energetische Lage der Orbitale des Nickels und des Bicycloheptens so günstig ist, daß es zu einer besonders wirksamen Überlappung kommen kann. Jedenfalls ist auffällig, daß sowohl ccc -CDT-Ni(0) als auch $(C_7H_{10})_3Ni$ farblos sind. Allein an Hand einer Röntgenstrukturanalyse wird man Aussagen über die Hybridisierung des Nickels im Tris-bicyclohepten-Ni(0) machen können.

Donator- und Akzeptoreigenschaften eines Olefins können sich im Ionisierungspotential bzw. im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang widerspiegeln. Das Ionisierungspotential des Bicycloheptadiens ³⁰⁾ liegt etwa um 2 eV tiefer als das des Äthylens ³¹⁾. Das UV-Absorptionsmaximum wird für Bicyclohepten bei 197 m μ ³²⁾ und für Äthylen bei 164 m μ ³³⁾ gefunden. Bicyclohepten ist also offensichtlich der bessere Donator und Akzeptor. Nach Untersuchungen

von G. Herrmann und G. Wilke¹¹⁾ ist für Bis-phosphin-Ni(O)-Olefin-Komplexe eine Ladungsübertragung von den Phosphinen über das Nickel in die antibindenden Orbitale des Olefins charakteristisch. Das Olefin zeigt also auch deutlich die Funktion eines Elektronenakzeptors, während das Phosphin bevorzugt die eines Donators übernimmt. Dementsprechend ist die Stabilität der Tricyclohexylphosphin-Nickelolefin-Komplexe größer als die der analogen Triphenylphosphin-Verbindungen. Die kürzlich am Bis-triphenylphosphin-Ni-äthylen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Annahme einer planaren dsp^2 -Hybridisierung für das Nickel, wonach also die beiden Äthylenkohlenstoffatome angenähert in der Phosphin-Nickel-Ebene liegen³⁴⁾.

Das Äthylen ist wegen seiner Akzeptoreigenschaften ein geradezu idealer Partner für das elektronenreiche Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O), und es kann daher nicht durch Bicyclohepten verdrängt werden. Dieses würde nämlich wegen seiner größeren Donatoreigenschaften die Elektronendichte am Nickel weiter erhöhen und zu einer Destabilisierung des Systems führen. Diese Labilisierung wird im $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_7H_{10}$, das aus dem entsprechenden Cyclododecatrienkomplex hergestellt werden kann, deutlich. Das Bicyclohepten lockert die Phosphin-Bindung so weit auf, daß das basische Tricyclohexylphosphin durch ein weiteres Bicyclohepten leicht verdrängt werden kann. Gespannte Olefine vermögen also unter Umständen Phosphine wie z.B. das basische Tricyclohexylphosphin vom Nickel zu verdrängen und sind offensichtlich mit diesen bezüglich ihrer Bindungsfestigkeit zu vergleichen. (Gute Donator- und Akzeptorqualitäten.)

Eine einzelne cis-Bindung eines nicht gespannten Ringolefins scheint mit dem Nickel nicht in Wechselwirkung treten zu können. Die Auswahlregel trans vor cis bei den

$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-CDT's$ und $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tc-CDD$ ist bemerkenswert; sie entspricht der leichteren Hydrier-³⁵⁾ und Epoxydier-^{36) 17)}barkeit der trans-Doppelbindungen in diesen cyclischen Olefinen.

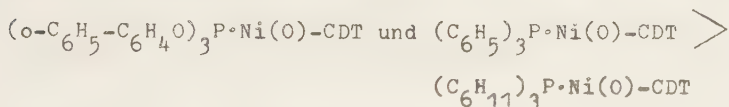
Zusammenfassung

- 1.) Das am Nickelkatalysator aus Butadien nicht entstehende all-cis-Cyclododecatrien bildet wie das all-trans-Cyclododecatrien ein CDT-zentro-Ni(O). Die fast farblose Verbindung ist stabiler als das rote all-trans-CDT-Ni(O) und läßt sich aus diesem durch Verdrängung herstellen. Die Reduktion von Ni(acac)₂ mit Al(C₂H₅)₃ in Gegenwart von ttc-CDT und tcc-CDT führt zu den isomeren Komplexen ttc-CDT-Ni(O) und tcc-CDT-Ni(O), die jedoch auf Grund ihrer großen Löslichkeit nur schwer in reiner Form zu erhalten sind.
- 2.) Alle vier Nickelcyclododecatriene bilden mit Phosphinen und Phosphiten 1:1-Addukte, die bereits bei der Darstellung deutliche Stabilitätsunterschiede erkennen lassen.
- 3.) Tricyclohexylphosphin reagiert mit ccc-CDT-Ni(O) und ttt-CDT-Ni(O) schnell, Triphenylphosphin dagegen nur mit ccc-CDT-Ni(O) zu Bis-phosphin-Ni-cyclododecatrienen. Die Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatriene des ttc-CDT und tcc-CDT wurden durch Reduktion von Ni(acac)₂ mit Al(CH₃)₃ in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin und Cyclododecatrien hergestellt.
- 4.) Zwischen den isomeren Nickelcyclododecatrienen bestehen Austauschgleichgewichte der Art: CDTNi + CDT⁰ ⇌ CDT⁰Ni + CDT. Bezüglich der Stabilität der Komplexe ist folgende Reihenfolge erkennbar:

$$\text{ccc-CDT-Ni(O)} > \text{ttt-CDT-Ni(O)} > \text{ttc-CDT-Ni(O) und tcc-CDT-Ni(O)}$$

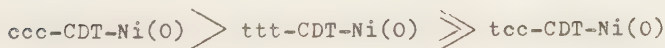
Die Isomerenverteilung der am Nickel katalytisch gebildeten Cyclododecatriene ttt-CDT, ttc-CDT und tcc-CDT wird nicht durch diese Stabilitätsreihe bestimmt.

- 5.) An Hand von Phosphin- und Cyclododecatrien-Austauschreaktionen wurden für die Monophosphit- bzw. Monophosphin-Ni-cyclododecatriene empirische Stabilitätsreihen ermittelt:

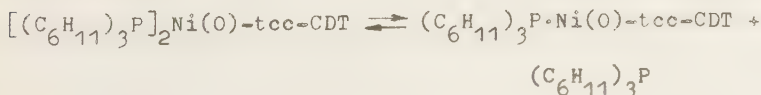


Tri(2-biphenyl)-phosphit-Ni-cyclododecatriene (ttt-CDT, ttc-CDT, tcc-CDT) tauschen kein CDT aus.

- 6.) Die Leichtigkeit, mit der sich Bis-phosphin-Ni-cyclododecatriene aus den Nickelcyclododecatrienen und Phosphinen bilden, ist deutlich abhängig vom Phosphin und vom Cyclododecatrien:



Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-tcc-CDT und Mono-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-tcc-CDT sind über das Gleichgewicht



ineinander überführbar. Mit Hilfe der Komproportionierung



$(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O)-tcc-CDT + (C_6H_{11})_3P \cdot Ni(O)-ttt-CDT$ läßt sich das Gleichgewicht ganz auf die rechte Seite verschieben.

- 7.) Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-cyclododecatriene dissoziieren in benzolischer Lösung weitgehend in Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O) und Cyclododecatrien. Sie lassen sich wie das Bis-triphenylphosphin-Ni(O)-äthylen mit anderen Olefinen umsetzen.
- 8.) Die gespannten Olefine Bicyclohepten, dimeres Cyclopentadien und trans-Cycloocten bilden Komplexe des Typs $Ni(O)(Olefin)_3$. Bicycloheptadien dagegen bildet keinen definierten Komplex.
- 9.) Es wurden die Komplexe $PR_3 \cdot Ni(O)(Olefin)_2$ und $(PR_3)_2Ni(O)-Olefin$ hergestellt, in denen das Olefin Bicyclohepten, Bicycloheptadien, dimeres Cyclopentadien und trans-Cycloocten sein kann. Auf Grund der 1H -NMR-Spektren kann man annehmen, daß das Nickel am überbrückten Ringolefin die exo-Stellung einnimmt.
- 10.) Die Bindungen zwischen Tricyclohexylphosphin und Nickel lassen sich mit Cyclododecatrien, Cyclooctadien, Cyclooctatetraen, Kohlenmonoxid, Bicyclohepten und dimerem Cyclopentadien spalten.
- 11.) Das Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-System tritt mit mittleren Ringolefinen, die trans- und cis-Doppelbindungen enthalten, bevorzugt über die trans-Doppelbindung in Wechselwirkung.
- 12.) Abschließend wurde versucht, die z.T. sehr verschiedenartigen experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer einheitlichen Deutung zusammenzufassen.

Experimenteller Teil

=====

Abkürzungen

$\text{Ni}(\text{acac})_2$ = Nickelacetylacetonat

$\text{Al}(\text{acac})_3$ = Aluminiumacetylacetonat

HV = Hochvakuum 10^{-3} - 10^{-4} Torr

Weitere Abkürzungen siehe Allgemeiner Teil.

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen metallorganischen Verbindungen sind luftempfindlich. Daher müssen sämtliche Operationen unter Schutzgas (Argon) ausgeführt werden.

I. Darstellung und Reinigung von Ausgangsstoffen. Trocknung der
verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel

Toluol, Benzol und Äther wurden in einer Umlaufapparatur über Kalium-Natrium-Legierung destilliert. Pentan wurde von $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ abdestilliert.

Gase

CO und C_2H_4 wurden durch Waschen in einer mit Monoäthoxy-aluminium-diäthyl gefüllten Waschflasche von Luft und Feuchtigkeitsspuren befreit.

Olefine und Phosphine

Die eingesetzten Olefine und Phosphine waren im Institut vorrätig. Sie wurden unter Argon destilliert bzw. umkristallisiert und unter Argon aufbewahrt.

Aluminium-trimethyl und Aluminium-triäthyl waren rein vorrätig. Käufliches $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wurde aus Toluol umkristallisiert.

Darstellung von Ni(O)-Verbindungen

ttt-CDT-Ni(O) , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-Ni(O)-ttt-CDT}$ und $(\text{COD})_2\text{Ni(O)}$ wurden nach B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke⁴⁾, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni(O)C}_2\text{H}_4$ nach G. Herrmann¹¹⁾ hergestellt. $(\text{Bicyclohepten})_3\text{Ni(O)}$ erhielt ich nach A. Yamamoto und G. Wilke¹⁵⁾.

II. Analysenverfahren

1. Bestimmung des Nickelgehaltes

Man wägt 0,1 - 0,2 g Komplexverbindung (E) in einem kleinen Kölbchen ein, gibt ca. 10 ccm Äther oder Benzol zu und zersetzt mit 2 ccm 5 n HCl und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid. (Rühren mit einem Rührmagnet). Nach Zugabe von ca. 10 ccm Wasser entfernt man die organische Phase mit einer Fortuna-Pipette und schüttelt die wässrige Phase mehrmals mit Äther aus. Anschließend wird ca. 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt, abgekühlt, ammoniakalisch gemacht und mit A ccm einer Komplexon-III-Lösung gegen Murexid titriert, von der 1 ccm F mg Nickel entsprechen. Der Nickelgehalt ergibt sich dann aus

$$\frac{F \cdot A}{E} = x \% \text{ Ni}$$

Im Falle der Tricyclohexylphosphin-Komplexe wird mit 5 n HNO₃ bei Raumtemperatur versetzt, die ätherische Phase entfernt und die wässrige Phase ca. 5 Stunden zum Sieden erhitzt.

2. Bestimmung der organischen Liganden durch Verdrängung mit CO

In einem kleinen Kölbchen werden 0,5 - 1 g Komplexverbindung eingewogen, ca. 20 ccm Äther zugegeben und auf -80°C abgekühlt. Dann wird evakuiert und aus einer Gasburette (Inhalt 200 ccm) CO eingelassen. Man liest an der Burette ab, wie die ätherische Lösung auf Raumtemperatur kommen und rührt (Rührmagnet) so lange weiter, bis kein CO mehr aufgenommen wird. Dann wird wieder auf -80°C abgekühlt und an der Burette erneut abgelesen. Anschließend wird der Äther zusammen mit e.tl. entstandenem Ni(CO)₄ ab-

destilliert und der zurückbleibende ungesättigte Kohlenwasserstoff im HV (Badtemperatur ca. 50°C) von nicht flüchtigen Produkten (z.B. $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$) in eine Kühlfalle (-80°C) destilliert, ausgewogen und gaschromatographisch analysiert.

3. Molekulargewichtsbestimmung

Für die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach Beckman wurde ein für das Arbeiten unter Argon besonders hergerichtetes zylindrisches Gefäß mit Magnetrührer und seitlichem Ansatz zum Einfüllen der Substanz verwendet. Aus der gemessenen Schmelzpunktdifferenz ΔT ergibt sich das Molekulargewicht nach

$$M = \frac{5,1 \cdot 10^3 \cdot g}{G \cdot \Delta T}$$

g = Substanzeinwaage

G = Einwaage an Benzol

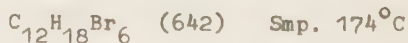
III. Darstellung des ccc-Cyclododecatriens-(1,5,9)

=====

1. Hexabromcyclododecan

In einem 4 l-Zweihalskolben wurden zu 324 g ttt-CDT (2 Mol) in 3 l Äther 306 ccm Brom langsam eingetropft (4 h). Dabei soll die Temperatur zwischen 0°C und 10°C bleiben. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur weitergerührt, ausgefallenes weißes Produkt abgesaugt, in 1/2 l Äther aufgenommen, 1/2 h gerührt, erneut abgesaugt und im HV getrocknet.

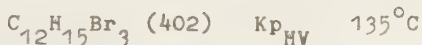
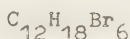
Ausbeute: 434 g = 34 % d.Th., bezogen auf eingesetztes CDT



2. Tribromcyclododecatrien

Zu einer Natriumäthylatlösung (51 g Na in 2 l C_2H_5OH) wurden 434 g Hexabromcyclododecan (0,675 Mol) gegeben. Dann erhitzte man 20 Minuten am Rückfluß, gab die Lösung zu 7 l Wasser, säuerte mit HNO_3 an und schüttelte mehrmals mit Äther aus. Die Ätherphasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther im Rotationsverdampfer abgezogen und das $CDTBr_3$ im Hochvakuum destilliert

Ausbeute: 216 g $CDTBr_3$ = 80 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



3. ccc-Cyclododecatrien

Zu einer Lösung von 145 g $CDTBr_3$ (0,36 Mol), 165 g $(CH_3)_3COH$ in 1 l Tetrahydrofuran gab man 35 g Lithium (5 Mol) portionsweise so zu, daß die Temperatur zwischen $+10^{\circ}C$ und $+20^{\circ}C$ blieb. Die letzten Reste Lithium wurden verworfen. Zu der Reaktionslösung gab man Wasser zu, säuerte mit HNO_3 an und schüttelte mehrmals mit Hexan aus. Die Hexanphasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Hexan im Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückgebliebene Öl im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 48 g (82 % d.Th.) mit folgender Zusammensetzung:

66,2 % ccc-CDT, 10,9 % tcc-CDT,

2,6 % ttc-CDT, 0,7 % ttt-CDT,

Rest unbekannt

Das Produkt wurde 5 mal aus Äthanol (200 ccm, 100 ccm, 75 ccm, 50 ccm, 50 ccm) umkristallisiert (bei Raumtemperatur gelöst und auf $-80^{\circ}C$ abgekühlt) und erneut im HV destilliert.

Ausbeute: 19,5 g = 31,6 % d Th., bezogen auf eingesetztes CDTBr_3

Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:

97,4 % ccc-CDT, 2,5 % tcc-CDT

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162) Kp_{HV} 35°C

IR- und ^1H -NMR-Spektrum s.S. 6

IV. Darstellung der Ni(0)-cyclododecatriene-(1,5,9)

1. tcc-CDT-Ni

19,7 g $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (20 mmol) und 3,9 ccm tcc-CDT in 40 ccm Äther wurden bei -20°C 1,85 ccm (13,5 mmol) Aluminium-tri-äthyl-Lösung Pöhren langsam eingetropft. Man rührte 5 h bei 0°C weiter und kühlte anschließend auf -80°C ab. Nach 1 h filtrierten man ausgeschleudertes $\text{Al}(\text{acac})_3$ bei -80°C ab und engte das Filtrat bei -25°C auf ca. 10 ccm ein. Dabei fielen dunkle Kristallnadeln aus, die abgesaugt und getrocknet wurden.

20,15 mg der Substanz verbrauchten 34,2 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni).

250,30 mg Substanz wurden bei Raumtemperatur mit überschüssigem $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ versetzt. Die anschließende Destillation im HV ergab bei einer Badtemperatur von 60°C 148 mg Destillat mit folgender Zusammensetzung: 90 % tcc-CDT, 8 % ccc-CDT und 2 % Phenol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ (220,7)

Ber. 26,6 % Ni 73,4 % CDT

Gef. 26,4 % Ni 58 % CDT

2. ccc-CDT-Ni

Alle Operationen sind mit größter Sorgfalt auszuführen, da die Verbindung vor allem in Lösung außerordentlich sauerstoffempfindlich ist.

Zu 1,6 g (7,3 mMol) ttt-CDT-Ni gab man bei -80°C 1,4 ccm ccc-CDT in 20 ccm Äther. Nach dem Auftauen ließ man 1 h bei Raumtemperatur stehen. Die gelbe Lösung wurde langsam auf -80°C abgekühlt. Dabei fielen fast farblose Kristallnadeln aus. Die ätherische Lösung wurde durch einen engen Glasheber von den Kristallen abgedrückt. Anschließend trocknete man das ccc-CDT-Ni 5 h bei Raumtemperatur im HV.

Ausbeute: 1,2 g = 75 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
ttt-CDT-Ni

125,4 mg Substanz verbrauchten 56 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

326,1 mg (1,48 mMol) Substanz absorbierten 132,5 Nccm CO (ber. 133 Nccm CO). Man erhielt 226 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 98,2 % ccc-CDT, 1,3 % ttt-CDT und 0,4 % tcc-CDT.

446,6 mg Substanz ergaben in 49,5 g Benzol eine Gefrierpunkts-
erniedrigung von $\Delta T = 0,22^{\circ}\text{C}$.

	Ber.	26,6 % Ni	73,4 % CDT,	M = 220,7
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ (220,7)	Gef.	26,2 % Ni	69,5 % CDT,	M = 209

^1H -NMR-Spektrum siehe S. 45 und S. 123.

V. Darstellung der Monophosphit- bzw. Monophosphin-Ni(O)-
=====
cyclododecatriene-(1,5,9)
=====

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Darstellung derjenigen $R_3P\cdot Ni\text{-}CDT$ -Komplexe, die $ttc\text{-}CDT$ oder $tcc\text{-}CDT$ enthalten, ging man von ätherischen Lösungen der $ttc\text{-}CDT\text{-}Ni$ oder $tcc\text{-}CDT\text{-}Ni$ aus, die nach IV. 1. hergestellt wurden. $Al(acac)_3$ wurde abfiltriert und die ätherischen Lösungen mit der entsprechenden Menge Phosphit bzw. Phosphin versetzt. Zur Herstellung der $R_3P\cdot Ni\text{-}ttt\text{-}CDT$ -Komplexe verwendete man Lösungen des gut isolierbaren $ttt\text{-}CDT\text{-}Ni$.

1. Monophosphit-Ni-cyclododecatriene

1.1. $(C_6H_5O)_3P\cdot Ni\text{-}ttt\text{-}CDT$

Zu 1,38 g (6,2 mmol) $ttt\text{-}CDT\text{-}Ni$ gab man bei $-80^\circ C$ 1,6 ccm $(C_6H_5O)_3P$ in 25 ccm Äther. Nach dem Auftauen ließ man 20 Minuten bei Raumtemperatur stehen und kühlte dann wieder auf $-80^\circ C$ ab. Nach einer Stunde wurden die gelbgrünen Kristalle abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und 1 Stunde bei Raumtemperatur im HV getrocknet.

152,4 mg Substanz verbrauchten 29 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

$C_{30}H_{33}O_3 Ni$ (531)

Ber.: 11,05 % Ni

Gef.: 11,15 % Ni

1.2. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P-Ni-ttt-CDT$

Zu 830 mg (3,76 mMol) ttt-CDT-Ni gab man 2,1 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in möglichst wenig Benzol. Bei Raumtemperatur fielen fast farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Benzol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ist in Benzol wenig und noch weniger in Äther löslich.

Ausbeute: 1,6 g = 55 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
ttt-CDT-Ni

169,5 mg Substanz verbrauchten 22,3 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

Ber.: 7,74 % Ni

$C_{48}H_{45}O_3P Ni$ (759)

Gef.: 7,7 % Ni

1.3. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P-Ni-ttc-CDT$

Aus 1,25 g (5 mMol) $Ni(acac)_2$, 1,5 ccm ttc-CDT und 0,5 ccm Aluminium-triäthyl erhielt man eine rote Lösung. Von dieser wurde das ausgeschiedene $Al(acac)_3$ bei $-40^\circ C$ abgesaugt und das Filtrat zu 2,7 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in wenig Benzol gegeben. Benzol und Äther wurden abgezogen und das verbliebene grüne Öl mit wenig Äther aufgenommen. Man erhielt gelbe Kristalle, die gut benzol- und ätherlöslich sind.

226,5 mg Substanz verbrauchten 29,35 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,586 mg Ni).

Ber.: 7,74 % Ni

$C_{48}H_{45}O_3P Ni$ (759)

Gef.: 7,6 % Ni

1.4. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$

Aus 1,25 g (5 mmol) $Ni(acac)_2$, 1,5 ccm tcc-CDT und 0,5 ccm Aluminium-triäthyl erhält man eine rote Lösung. Von dieser wurde $Al(acac)_3$ bei $-80^\circ C$ abgesaugt und das Filtrat zu 2,7 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in 30 ccm Benzol gegeben. Dann destillierte man Benzol und Äther ab und gab 10 ccm Äther zu. Es fielen hellgelbe Kristallnadeln aus, die abgesaugt, mit 2×15 ccm Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 2 g = 53 % d.Th., bezogen auf eingesetztes $Ni(acac)_2$

310,6 mg Substanz verbrauchten 40,3 ccm Komplexon-III-Lösung.

(1 ccm = 0,585 mg Ni)

Ber.: 7,74 % Ni

$C_{48}H_{45}O_3P Ni$ (759)

Gef.: 7,6 % Ni

1.5. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni-ccc-CDT$

Zu einer ätherischen Lösung von ccc-CDT-Ni - aus 1,08 g ttt-CDT-Ni und 1 ccm ccc-CDT, siehe IV.2. - gab man bei $-60^\circ C$ 2,5 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in 60 ccm Äther. Sofort fielen hellgelbe Kristallnadeln aus. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, kühlte wieder auf $-40^\circ C$ ab, saugte die Kristalle ab und trocknete bei $+40^\circ C$ zwei Stunden im HV.

316,9 mg Substanz verbrauchten 38,6 ccm Komplexon-III-Lösung,

(1 ccm = 0,586 mg Ni)

Ber.: 7,74 % Ni

$C_{48}H_{45}O_3P Ni$ (759)

Gef.: 7,2 % Ni

2. Mono-triphenylphosphin-Ni-cyclododecatriene

2.1. $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttc-CDT$

Aus 5 g (19,5 mmol) $Ni(acac)_2$, 5 ccm $ttc-CDT$ und 2,5 ccm Aluminium-triäthyl in 50 ccm Äther erhielt man eine rote Lösung. Von dieser wurde das ausgeschiedene $Al(acac)_3$ bei $-40^\circ C$ abfiltriert und das Filtrat bei $-80^\circ C$ zu 5 g $(C_6H_5)_3P$ gegeben. Man rührte 20 Minuten bei Raumtemperatur. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt wurden.

148,3 mg Substanz verbrauchten 29,8 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

$C_{30}H_{33}P Ni$ (483)	Ber.: 12,2 % Ni
	Gef.: 11,8 % Ni

Die Substanz wurde bei Raumtemperatur in Benzol gelöst. Man destillierte das Benzol ab und gab wenig Äther zu. Es fielen goldgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 4,2 g = 45 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $Ni(acac)_2$

135,7 mg Substanz verbrauchten 27,5 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

1,02 g Substanz in 50,8 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,22^\circ C$.

$C_{30}H_{33}P Ni$ (483)	Ber.: 12,2 % Ni	M = 483
	Gef.: 11,9 % Ni	M = 468

2.2. $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$

Aus 2,5 g (10 mMol) $Ni(acac)_2$, 2,5 ccm tcc-CDT und 1 ccm Aluminium-triäthyl in 20 ccm Äther erhielt man eine rote Lösung. Zu der von ausgeschiedenem $Al(acac)_3$ befreiten Lösung gab man 2,4 g $(C_6H_5)_3P$ in 20 ccm Äther. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, bei $0^\circ C$ mit 2×5 ccm Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 1,7 g = 35 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



152,2 mg Substanz verbrauchten 31,45 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,586 mg Ni)

707,6 mg (1,47 mMol) Komplexverbindung absorbierten 95 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1 : 3 99 Nccm CO) und ergaben 228 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 92 % tcc-CDT, 7 % ttc-CDT.

	Ber.:	12,2 % Ni	33,5 % CDT
$C_{30}H_{33}P_{11}Ni$ (483)	Gef.:	12,1 % Ni	32 % CDT

3. Mono-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclododecatriene

3.1. $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-ttt-CDT$

In eine Lösung von 900 mg (4,1 mMol) ttt-CDT-Ni in 30 ccm Äther wurde bei $-30^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 1 g $(C_6H_{11})_3P$ in 40 ccm Äther durch eine Glaskpillare innerhalb von 15 Minuten eingespritzt. Es fielen hellgelbe Kristalle aus. Dann kühlte man auf $-80^\circ C$ ab. Die Verbindung wurde abgesaugt, bei $-80^\circ C$ mit

2 x 5 ccm Äther gewaschen und im HV bei Raumtemperatur getrocknet. Die Substanz löst sich in Benzol, Äther oder Pentan mit dunkelroter Farbe.

Ausbeute: 1,37 g = 67 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
ttt-CDT-Ni.

126,4 mg Substanz verbrauchten 25,7 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

421 mg (0,84 mMol) Komplexverbindung absorbierten 52,5 Nccm CO
(Ber. für Ni:CO = 1:3 56,5 Nccm CO) und ergaben 134 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 97 % ttt-CDT, 2,5 % ttc-CDT.

$C_{30}H_{51}P\dot{N}i$ (501)	Ber.:	11,7 % Ni	32,3 % CDT
	Gef.:	11,9 % Ni	31,7 % CDT

IR-Spektrum siehe S. 16

3.2. $(C_6H_{11})_3P\cdot Ni-ttc-CDT$

Aus 5 g (19,5 mMol) $Ni(acac)_2$, 5 ccm ttc-CDT und 2,5 ccm Aluminium-triäthyl in 50 ccm Äther erhielt man eine rote Lösung. Von dieser wurde $Al(acac)_3$ bei $-40^\circ C$ abfiltriert und das Filtrat bei $-80^\circ C$ zu 6 g $(C_6H_{11})_3P$ gegeben. Dann ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im HV bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 5,15 g = 53 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $Ni(acac)_2$

269,7 mg Substanz verbrauchten 54,3 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

544 mg (1,085 mmol) Komplexverbindung absorbierten 71 Nccm CO
(Ber.: für Ni : CO = 1 : 3 73 Nccm CO) und ergaben 165 mg
Destillat folgender Zusammensetzung: 97,8 % ttc-CDT, 0,3 % tcc-
CDT, 0,2 % ttt-CDT. 521,9 mg Substanz in 32,6 g Benzol ergaben
eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,17^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{P}\text{Ni}$ (501)	Ber.:	11,7 % Ni	32,3 % CDT	M = 501
	Gef.:	11,8 % Ni	29,8 % CDT	M = 480

IR-Spektrum siehe S. 16 und S. 122.

3.3. $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}\cdot\text{tcc}\text{-CDT}$

Aus 5 g (19,5 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 5 ccm tcc-CDT und 2,5 ccm Aluminium-triäthyl in 40 ccm Äther erhielt man eine rote Lösung. Von dieser wurde $\text{Al}(\text{acac})_3$ bei -80°C abfiltriert und das Filtrat zu 6 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ gegeben. Unter Rühren fielen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit 2×10 ccm Äther gewaschen und 2 Stunden im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 5,2 g = 53,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $\text{Ni}(\text{acac})_2$

183,4 mg Substanz verbrauchten 36,3 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

811,4 mg (1,62 mmol) Substanz absorbierten 112 Nccm CO (Ber. für
Ni : CO = 1:3 109 Nccm CO) und ergaben 250 mg Destillat folgen-
der Zusammensetzung: 94 % tcc-CDT, 5 % ttc-CDT.

360 mg Komplexverbindung in 34 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,115^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{P}\text{Ni}$ (501)	Ber.:	11,7 % Ni	32,3 % CDT	M = 501
	Gef.:	11,6 % Ni	30,7 % CDT	M = 470

IR-Spektrum siehe S. 16

VI. Darstellung von Bisphosphin-Ni(O)-cyclododecatrienen-(1,5,9)
 =====
 und Bis-tricyclohexylphosphin-Ni(O)-tc-cyclododecadien-(1,5)
 =====

1. Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in Gegenwart von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und CDT bzw. CDD

1.1. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$
 =====

Zu 5 g (19,5 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 11,5 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und 9 g ttt-CDT in 100 ccm Benzol wurden 2,2 ccm Aluminium-trimethyl in 2 ccm Benzol bei 0°C eingetropft. Man rührte 2 Stunden weiter und ließ 24 Stunden bei 0°C stehen. Es fielen gelbe Kristallnadeln aus, die abgesaugt und in 500 ccm Benzol bei Raumtemperatur aufgelöst wurden. Man engte die Lösung auf die Hälfte ein und ließ sie bei 0°C stehen. Die erneut ausgefallenen Kristallnadeln löste man nochmals in 500 ccm Benzol auf. Die Lösung engte man bis auf 100 ccm ein und ließ wiederum bei 0°C stehen. Es fielen hellgelbe Kristallnadeln aus, die abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist mäßig löslich in Benzol, weniger in Äther und Pentan.

Ausbeute: 4,25 g = 25,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes $\text{Ni}(\text{acac})_2$

172,75 mg Substanz verbrauchten 20 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

897 mg (1,045 mMol) Substanz absorbierten 72 Nccm CO (Ber. für Ni: CO = 1 : 3 70 Nccm CO) und ergaben 147 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 94 % ttt-CDT, 0,4 % ttc-CDT, 0,3 % Benzol, Rest unbekannt.

$C_{54}H_{90}P_2Ni$ (859)	Ber.:	6,83 % Ni	18,85 % CDT
	Gef.:	6,8 % Ni	15,6 % CDT

IR-Spektrum s.S. 22.

1.2. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttc-CDT$

Zu 5 g $Ni(acac)_2$ (19,5 mMol), 11,5 g $(C_6H_{11})_3P$ und 8 ccm ttc-CDT in 140 ccm Toluol wurden 2,2 ccm Aluminium-trimethyl in 10 ccm Toluol bei $-40^{\circ}C$ eingetropft. Man rührte 5 Stunden bei Raumtemperatur weiter, engte auf 100 ccm ein und gab 10 ccm Äther zu. Es fielen gelbe Kristalle aus, die 2 mal umkristallisiert wurden. Dazu löste man die Substanz in Benzol bei $50^{\circ}C$, destillierte das Benzol weitgehend ab, gab zum öligen Rückstand Äther zu und ließ bei $0^{\circ}C$ stehen. Die Verbindung ist mäßig löslich in Benzol, wenig löslich in Äther.

Ausbeute: 7,2 g = 47,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $Ni(acac)_2$.

265,8 mg Komplexverbindung verbrauchten 33,5 ccm Komplexon-III-Lösung. (1 ccm = 0,586 mg Ni)

886,6 mg (1,135 mMol) Komplexverbindung absorbierten 75,5 Nccm CO (Ber. für Ni:CO = 1:3 76,5 Nccm CO) und ergaben 175 mg Destillat,

das zu 99,3 % aus ttc-CDT bestand.

384 mg Substanz in 31,8 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,15^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{P}_2\text{Ni}$ (781)	Ber.:	7,52 % Ni	20,8 % CDT	M = 781
	Gef.:	7,4 % Ni	19,8 % CDT	M = 410

IR-Spektrum siehe S. 22.

Das Spektrum des Rohproduktes zeigt bei 1510 und 1580 cm^{-1} starke Banden, die im Spektrum eines mehrfach umkristallisierten Produktes praktisch nicht mehr auftreten.

1.3. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$

Zu 5 g (19,5 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 11,5 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und 9 ccm tcc-CDT in 100 ccm Toluol wurden 2,2 ccm Aluminium-trimethyl in 2 ccm Toluol bei -40°C eingetropft. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur weitergerührt. Es waren gelbe Kristalle ausgefallen, die abgesaugt, mit 5 ccm Benzol und 2 x 40 ccm Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 12 g = 79 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $\text{Ni}(\text{acac})_2$

473,1 mg Substanz verbrauchten 60,7 ccm Komplexon-III-Lösung. (1 ccm = 0,582 mg Ni). Dies entspricht einem Nickelgehalt von 7,45 %.

Die Verbindung löste man bei Raumtemperatur in viel Benzol auf, destillierte das Benzol weitgehend ab und gab Äther zu. Ausgefällene gelbe Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Die Verbindung ist sehr schlecht löslich in Benzol und Äther.

284,55 mg Substanz verbrauchten 32,4 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

723,5 mg (0,925 mmol) Substanz absorbierten 64,5 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1:3 62 Nccm CO) und ergaben 138 mg reines tcc-CDT.

505 mg Substanz in 30,5 g Benzol ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung von $\Delta T = 0,215^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{P}_2\text{Ni}$ (781)	Ber.:	7,52 % Ni	20,8 % CDT	M = 781
	Gef.:	7,5 % Ni	19,1 % CDT	M = 392

IR-Spektrum siehe S. 22 . Wie im Falle des $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttc-CDT}$ zeigt das IR-Spektrum des Rohproduktes Banden bei 1505 und 1575 cm^{-1} .

1.4. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ccc-CDT}$

Zu 2,5 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 5 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und 2 ccm ccc-CDT in 50 ccm Benzol gab man bei 0°C 1 ccm Aluminium-trimethyl. Man rührte 3 Stunden bei 0°C , destillierte das Benzol ab und gab Äther zu. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, bei 0°C mit 5 ccm Benzol und 10 ccm Äther gewaschen und dann getrocknet wurden. Die Verbindung ist gut löslich in Benzol, weniger in Äther.

210 mg Substanz verbrauchten 26,4 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

330 mg Substanz in 32,2 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $T = 0,19^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{P}_2\text{Ni}$ (781)	Ber.: 7,52 % Ni	M = 781
	Gef.: 7,4 % Ni	M = 275

IR-Spektrum siehe S. 22 und S. 123. Das Spektrum zeigt wie die Rohprodukte der isomeren Bis-tricyclohexylphosphin-Ni-cyclodecatriene Banden bei 1525 und 1595 cm^{-1} .

1.5. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tc-CDD-(1,5)}$

Zu 5 g (19,5 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 11,5 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und 8 ccm CDD in 100 ccm Toluol wurden 2,2 ccm Aluminium-trimethyl in 5 ccm Toluol bei -40°C eingetropft. Man rührte 6 Stunden bei 0°C . Anschließend destillierte man 40 ccm Toluol ab, gab 20 ccm Äther zu und ließ über Nacht bei 0°C stehen. Es waren gelbe Kristalle ausgefallen, die abgesaugt, mit 10 ccm Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ist sehr wenig löslich in Benzol und Äther.

Ausbeute: 7 g = 47,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $\text{Ni}(\text{acac})_2$

517,6 mg Substanz verbrauchten 68,2 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

837,2 mg (1,11 mMol) Substanz absorbierten 76,5 Nccm CO (Ber. für Ni:CO = 1:3 75 Nccm CO) und ergaben 123 mg CDD, laut Gaschromatographie 99,2 %ig.

$C_{46}H_{82}P_2Ni$ (755)	Ber.:	7,78 % Ni	18 % $C_{10}H_{16}$
	Gef.:	7,75 % Ni	14,7 % $C_{10}H_{16}$

IR-Spektrum siehe S. 22

2. Umsetzung von Ni-cyclododecatrienien mit Phosphinen

2.1. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT-C_6H_6$

Zu 4,44 g (20 mMol) ttt-CDT-Ni gab man bei Raumtemperatur 11,5 g $(C_6H_{11})_3P$ in 100 ccm Benzol. Nach 15 Minuten fielen die ersten gelben Kristalle aus. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen und gab dann 10 ccm Pentan zu. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit 20 ccm Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,2 g = 71 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
ttt-CDT-Ni

134,8 mg Substanz verbrauchten 15,6 ccm Komplexon-III-Lösung.
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

662 mg (0,77 mMol) Substanz absorbierten 53 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1 : 3 52 Nccm CO) und ergaben 106 mg reines ttt-CDT.

$C_{54}H_{90}P_2Ni$ (859)	Ber.:	6,83 % Ni	18,85 % CDT
	Gef.:	6,8 % Ni	16 % CDT

IR-Spektrum siehe S. 22 und S. 122.

2.2. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-c-c-c-CDT$

Zu 1,25 g (5 mMol) $Ni(acac)_2$ und 2,5 ccm c-c-c-CDT in 20 ccm Äther gab man bei 0°C 0,6 ccm Aluminium-triäthyl. Man rührte insgesamt 4 Stunden bei 0°C und filtrierte $Al(acac)_3$ ab. Anschließend gab man das Filtrat zu 2,5 g $(C_6H_5)_3P$. Man rührte 4 Stunden bei Raumtemperatur. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ist mäßig löslich in Benzol, kaum in Äther.

Ausbeute: 1,7 g = 43,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $Ni(acac)_2$

118,6 mg Substanz verbrauchten 15,55 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

Ber.: 7,88 % Ni
 $C_{48}H_{48}P_2Ni$ (745)
Gef.: 7,7 % Ni

VII. Gleichgewichte zwischen den isomeren Ni-cyclododecatrienen
=====

Umsetzung von ttt-CDT-Ni mit tcc-CDT und $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$

1,36 g (6,15 mMol) ttt-CDT-Ni und 1,15 ccm tcc-CDT in 50 ccm Äther ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen. Dann gab man 3,35 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in wenig Benzol zu. Das Lösungsmittel wurde ganz abgezogen und der Rückstand mit 20 ccm Äther aufgenommen. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit 20 ccm Äther bei 0°C gewaschen und im HV bei Raumtemperatur getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,98 g = 64 % d.Th., bezogen auf eingesetztes

ttt-CDT-Ni

308,8 mg Substanz verbrauchten 40,8 ccm Komplexon-III-Lösung.

(1 ccm = 0,586 mg Ni)

661,8 mg (0,87 mmol) Substanz absorbierten 76,6 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1:3 58,5 Nccm CO) und ergaben 133 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 77,8 % ttt-CDT, 19,9 % tcc-CDT und 2,3 % ttc-CDT

$C_{48}H_{45}O_3P_{Ni}$ (759)

Ber.: 7,74 % Ni 21,3 % CDT

Gef.: 7,75 % Ni 20,2 % CDT

VIII. Austauschvorgänge an Monophosphit- bzw. Monophosphin-

Ni(0)-cyclododecatrien-(1,5,9)

1. CDT-Austauschvorgänge

1.1. $(C_{6}H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ aus $(C_{6}H_{11})_3P \cdot Ni-ttt-CDT$

und tcc-CDT

Zu 1 g (2 mmol) $(C_{6}H_{11})_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ gab man bei $-80^{\circ}C$ 0,65 ccm tcc-CDT in 15 ccm Äther. Dann ließ man auf Raumtemperatur kommen. Nach ca. 5 Minuten war alles in Lösung gegangen. Bald fielen gelbe Kristalle aus. Man rührte insgesamt 45 Minuten bei Raumtemperatur. Dann wurden die gelben Kristalle abgesaugt, mit 5 ccm Äther gewaschen und im HV getrocknet.

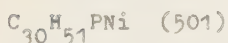
Ausbeute: 750 mg = 75 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



201,5 mg Substanz verbrauchten 39,4 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

417,8 mg (0,835 mMol) Substanz absorbierten 58 Nccm CO (Ber. für
Ni:CO = 1,3 56 Nccm CO) und ergaben 121 mg Destillat folgender
Zusammensetzung: 99,4 % tcc-CDT und 0,6 % ttt-CDT.

Ber.: 11,7 % Ni 32,3 % CDT

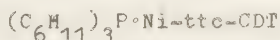


Gef.: 11,5 % Ni 29 % CDT

1.2. Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}-\text{ttc}-\text{CDT}$ mit tcc-CDT
=====

1,44 g (2,9 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni}-\text{ttc}-\text{CDT}$ und 0,53 ccm tcc-CDT in
40 ccm Benzol ließ man 1,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen.
Dann wurden das Benzol abdestilliert und 10 ccm Äther zugegeben.
Es fielen gelbe Kristalle aus, die nach 1 Stunde abgesaugt, mit
10 ccm Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

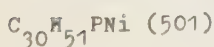
Ausbeute: 1,03 g = 71 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



280,4 mg Substanz verbrauchten 56,5 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

736,2 mg (1,47 mMol) Substanz absorbierten 96 Nccm CO (Ber. für
Ni : CO = 1 : 3 99 Nccm CO) und ergaben 230 mg Destillat fol-
gender Zusammensetzung: 70,2 % tcc-CDT, 28,3 % ttc-CDT.

Ber.: 11,7 % Ni 32,3 % CDT



Gef.: 11,8 % Ni 31,3 % CDT

1.3. Umsetzung von $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ mit $tcc-CDT$

1,53 g (3,06 mMol) $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ und 0,55 ccm $tcc-CDT$ in 40 ccm Benzol ließ man 1,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wurden das Benzol abdestilliert und 10 ccm Äther zugegeben. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit 5 ccm Äther gewaschen und dann getrocknet wurden.

264,1 mg Substanz verbrauchten 53,2 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,586 mg Ni)

675,9 mg (1,35 mMol) Substanz absorbierten 94 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1 : 3 91 Nccm CO) und ergaben 210 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 66,9 % $tcc-CDT$, 33,1 % $tcc-CDT$.

$C_{30}H_{51}P \cdot Ni$ (501)	Ber.:	11,7 %	32,3 % CDT
	Gef.:	11,8 %	31 % CDT

1.4. Umsetzung von $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ mit $tcc-CDT$

2,1 g (4,35 mMol) $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ und 0,76 ccm $tcc-CDT$ in 40 ccm Benzol ließ man 1,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurden das Benzol abgezogen und 5 ccm Äther zugegeben. Es fielen gelbgrüne Kristalle aus, die abgesaugt, mit 5 ccm Äther gewaschen und dann getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,56 g = 74 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



152,2 mg Substanz verbrauchten 31,6 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni)

664,7 mg (1,375 mMol) Substanz absorbierten 90,5 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1:3 92,5 Nccm CO) und ergaben 215 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 86 % tcc-CDT, 13 % ttc-CDT

$C_{30}H_{33}PNi$ (483)	Ber.:	12,2 % Ni	33,5 % CDT
	Gef.:	12,2 % Ni	32,4 % CDT

1.5. Umsetzung von $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ mit ttt-CDT
=====

1,25 g (1,65 mMol) $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ und 270 mg ttt-CDT in 40 ccm Benzol ließ man 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde das Benzol abdestilliert, wenig Äther zugegeben und mit $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$ angeimpft. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und dann getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,06 g = 85 % d.Th., bezogen auf eingesetzten

Phosphitkomplex

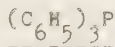
193,8 mg Substanz verbrauchten 25,35 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni).

639,6 mg (0,84 mMol) Substanz absorbierten 57 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1 : 3 56,5 Nccm CO) und ergaben 129 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 93,4 % tcc-CDT, 5,7 % ttc-CDT, 0,8 % ttt-CDT.

$C_{48}H_{45}O_3PNi$ (759)	Ber.:	7,74 % Ni	21,3 % CDT
	Gef.:	7,7 % Ni	20,2 % CDT

2. Phosphit- bzw. Phosphin-Austauschvorgänge

2.1. $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ aus $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ und



Bei Raumtemperatur wurde zu 1,5 g (3 mMol) $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ in 50 ccm Benzol eine Lösung von 789 mg $(C_6H_5)_3P$ in 20 ccm Benzol innerhalb von 15 Minuten durch eine Glaskapillare eingespritzt. ⁴⁾ Man rührte 15 Minuten weiter und destillierte das Benzol von der nun dunkelroten Lösung ab. Man gab wenig Äther zu, dabei fielen rotgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und dann getrocknet wurden.

Ausbeute: 575 mg = 40 % d.Th., bezogen auf eingesetztes



205,2 mg Substanz verbrauchten 42,4 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,586 mg Ni)

368,5 mg (0,76 mMol) absorbierten 48,5 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1 : 3 51 Nccm CO) und ergaben 112 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 93,5 % tcc-CDT, 6,3 % ttc-CDT

$C_{30}H_{33}P_{Ni}$ (483)	Ber.: 12,2 % Ni	33,5 % CDT
	Gef.: 12,1 % Ni	30,4 % CDT

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem von $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ identisch.

+) Ein Glasheber wurde an einer Seite zu einer feinen Kapillare ausgezogen.

2.2. $(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ aus $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$

und $(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_3\text{P}$

1,8 g (3,6 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ und 1,94 g $(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_3\text{P}$ in 80 ccm Benzol ließ man 1,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Lösung färbte sich langsam hellgrün. Dann wurden das Benzol abdestilliert, 20 ccm Äther zugegeben und mit $(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ angeimpft. Es fielen gelbgrüne Kristalle aus, die abgesaugt, mit 10 ccm Äther gewaschen und dann getrocknet wurden.

Ausbeute: 2 g = 73,5 % d.Th., bezogen auf eingesetzten Phosphin-komplex

351,2 mg Substanz verbrauchten 47 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

Ber.: 7,74 % Ni

$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{PNi}$ (759)

Gef.: 7,85 % Ni

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem von

$(\text{o-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ identisch.

3. Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-ttc-CDT}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und tcc-CDT

1,75 g (3,5 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\cdot\text{Ni-ttc-CDT}$, 920 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und 1,9 ccm tcc-CDT in 80 ccm Benzol ließ man 35 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Dann wurden das Benzol abgezogen, 5 ccm Äther zugegeben und mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{Ni-tcc-CDT}$ angeimpft. Man erhielt gelbgrüne Kristalle, die abgesaugt, mit 2 x 5 ccm Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 950 mg = 56 % d.Th., bezogen auf eingesetzten
Tricyclohexylphosphinkomplex

228 mg Substanz verbrauchten 47,6 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

442,8 mg (0,920 mmol) absorbierten 61 Nccm CO (Ber. für Ni : CO
= 1 : 3 62 Nccm CO) und ergaben 135 mg Destillat folgender
Zusammensetzung: 91,7 % ttc-CDT, 7,8 % tcc-CDT.

$C_{30}H_{33}P_3Ni$ (483)	Ber.:	12,2 % Ni	33,5 % CDT
	Gef.:	12,2 % Ni	30,5 % CDT

IX. Die Bildung von Bisphosphin-Ni(O)-CDT aus Monophosphin-
=====
Ni(O)-CDT und Gleichgewichte bei Bisphosphin-Ni(O)-
=====
cyclododecatrienen
=====

1.1. Umsetzung von $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ mit $(C_6H_{11})_3P$

678 mg (1,35 mmol) $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ und 380 mg $(C_6H_{11})_3P$
in 40 ccm Benzol ließ man 2,5 Stunden bei Raumtemperatur ste-
hen. Anschließend wurde das Benzol abdestilliert und wenig
Äther zugegeben. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abge-
saugt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

109,8 mg Substanz verbrauchten 18,3 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni). Dies entspricht einem Nickelgehalt von
9,8 % Ni.

a.) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ 7,52 % Ni

b.) $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ 11,7 % Ni

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt Banden, die für a.) und b.) charakteristisch sind.

1.2. Erhitzen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ in Benzol

861 mg (1,1 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ und 1,5 ccm $tcc-CDT$ wurden in Benzol gelöst 24 Stunden bei 60°C gehalten. Wenig metallisches Nickel wurde abfiltriert, das Benzol abdestilliert und wenig Äther zugegeben. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

151,9 mg Substanz verbrauchten 23,6 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,586 mg Ni). Dies entspricht einem Nickelgehalt von 9,1 %.

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem von 1.1. (s. S. 106) identisch.

1.3. $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni-tcc-CDT$ aus $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ und $ttt-CDT-Ni$

1,55 g (2 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-tcc-CDT$ und 570 mg $ttt-CDT-Ni$ in 100 ccm Benzol rührte man 10 Stunden bei Raumtemperatur. Dann wurde das Benzol abdestilliert, bei -40°C etwas Äther zugegeben und 30 Minuten stehen gelassen. Es fielen gelbe Kristalle aus, die bei -40°C mit wenig Äther gewaschen und bei Raumtemperatur im HV getrocknet wurden.

195,6 mg Substanz verbrauchten 38,3 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni).

491,2 mg (0,98 mMol) Substanz absorbierten 68 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1:3 66 Nccm CO) und ergaben 136 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 91,3 % tcc-CDT, 6,8 % ttt-CDT, 0,1 % ttc-CDT.

	Ber.:	11,7 % Ni	32,3 % CDT
$C_{30}H_{51}P^{\bullet}Ni$ (501)	Gef.:	11,5 % Ni	27,8 % CDT

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem von $(C_6H_{11})_3P^{\bullet}Ni-tcc-CDT$ (s.S.16) identisch.

2.1. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ aus $(C_6H_5)_3P^{\bullet}Ni-ttt-CDT$,
 $(C_6H_5)_3P$ und Bicyclohepten

1,34 g (2,78 mMol) $(C_6H_5)_3P^{\bullet}Ni-ttt-CDT$, 725 mg $(C_6H_5)_3P$ und 1,7 g Bicyclohepten ließ man in 40 ccm Benzol 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurden das Benzol abdestilliert, 10 ccm Äther und 10 ccm Pentan zugegeben und mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-Bicyclohepten$ (s.S.116) angeimpft. Man ließ 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, saugte die ausgefallenen gelben Kristalle ab und trocknete sie im HV.

188,9 mg Substanz verbrauchten 27,55 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni).

	Ber.:	8,68 % Ni
$C_{43}H_{40}P_2Ni$ (677)	Gef.:	8,55 % Ni

2.2. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8-Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ aus $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$,
 $(C_6H_5)_3P$ und Bicycloheptadien

1,25 g (2,6 mMol) $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$, 680 mg $(C_6H_5)_3P$ und 0,4 ccm Bicycloheptadien in 40 ccm Äther wurden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten impfte man mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ni]_2C_7H_8$ (s.S. 138) an. Nach insgesamt 45 Minuten war deutlichere Kristallisation von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni]_2C_7H_8$ zu erkennen. Nach 3 Stunden wurden die orangegelben Kristalle abgesaugt, mit 2 x 20 ccm Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist schwer löslich in Benzol und Äther.

Ausbeute: 1235 mg = 76 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
 $(C_6H_5)_3P \cdot Ni-ttt-CDT$

235,1 mg Substanz verbrauchten 37 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

	Ber.: 9,31 % Ni
$C_{79}H_{68}P_4Ni_2$ (1259)	Gef.: 9,25 % Ni

3.1 $[(C_6H_5)_2P-CH_2CH_2-P(C_6H_5)_2]_2Ni$

Zu 2,5 g (10 mMol) $Ni(acac)_2$ und 3 ccm ttc-CDT in 40 ccm Äther tropfte man 1,5 ccm Aluminium-triäthyl und rührte 2 Stunden bei 0°C. Dann wurde $Al(acac)_3$ bei -80°C abfiltriert und das Filtrat zu 3,7 g $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ in Benzol gegeben. Das Lösungsmittel wurde ganz abgezogen und wenig Äther zugesetzt. Es fielen gelbgrüne Kristalle aus, die mit Äther gewaschen wurden. Die Substanz enthielt kein CDT.

Nickelbestimmung: 224,5 mg Substanz wurden in Benzol und 5 n HNO_3 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Dann entfernte man die benzolische Phase, wusch die wässrige Phase mit Äther nach und erhitzte weitere 4 Stunden zum Sieden. Es wurden 26,8 ccm Komplexon-III-Lösung verbraucht. (1 ccm = 0,586 mg Ni)

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Ni}$ (855)
 Ber.: 6,86 % Ni
 Gef.: 7 % Ni

3.2. $\text{ttt-CDT-Ni} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{P-ttt-CDT-Ni}$

Zu 600 mg (2,7 mmol) ttt-CDT-Ni in 100 ccm Äther gab man langsam eine Lösung von 0,6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 100 ccm Äther bei 0°C zu. Es fielen gelbgrüne Kristalle aus. Die Verbindung ist schlecht löslich in Benzol und Äther. Die Nickelbestimmung wurde wie in 3.1. (s.S.110) ausgeführt.

101,75 mg Substanz verbrauchten 23,9 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni)

$\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{Ni}_2$ (840)
 Ber.: 14 % Ni
 Gef.: 13,8 % Ni

4.1. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-VCH}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
 und VCH

1,86 g (2,16 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und 1 ccm VCH in 50 ccm Benzol ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur reagieren. Die zunächst rote Lösung wurde gelbbraun. Man destillierte das Benzol ab, gab 5 ccm Pentan zu und ließ 2 Tage bei 0°C stehen. Es waren dann hellgelbe Kristalle ausgefallen, die ab-

gesaugt, mit 5 ccm Pentan gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

179,8 mg Substanz verbrauchten 24,3 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

$C_{44}H_{78}P_2Ni$ (727) Ber.: 8,07 % Ni
 Gef.: 7,95 % Ni

4.2. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ccc-CDT$ aus $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$
und $ccc-CDT$

Zu 2,97 g (3,46 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$ in 40 ccm Benzol gab man 2 ccm $ccc-CDT$. Der Ausgangskomplex ging in Lösung, und die dunkelrote Lösung wurde gelbbraun. Nach insgesamt 20 Minuten destillierte man das Benzol ab, gab wenig Äther zu und impfte mit $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ccc-CDT$ an. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

228,2 mg Substanz verbrauchten 28,8 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

549 mg (0,703 mmol) absorbierten 46 Nccm CO (Ber. für $Ni:CO = 1:3$ 47,5 Nccm CO) und ergaben 95 mg Destillat folgender Zusammensetzung: 97,6 % $ccc-CDT$, 1,5 % $ttt-CDT$, 0,4 % $trc-CDT$.

$C_{48}H_{84}P_2Ni$ (781) Ber.: 7,5 % Ni 20,8 % CDT
 Gef.: 7,4 % Ni 17,3 % CDT

IR-Spektrum s.S. 123

5. $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-C_2H_4$ aus $[(C_6H_{11})_3P]_2PNi-ttc-CDT$ und Äthylen

In eine dunkelrote Lösung von 1,84 g (2,36 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttc-CDT$ in 100 ccm Äther leitete man bei Raumtemperatur Äthylen ein. Dabei hellte sich die Lösung schnell auf. Über Nacht ließ man die Lösung bei $-80^{\circ}C$ stehen. Es waren hellgelbe Kristalle ausgefallen, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und 8 Stunden bei $50^{\circ}C$ im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 980 mg = 64,5 % d.Th., bezogen auf eingesetzten
CDT-Komplex

187,8 mg Substanz verbrauchten 28,25 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

$C_{38}H_{70}P_2Ni$ (647)	Ber.: 9,1 % Ni
	Gef.: 8,95 % Ni

Von obigem Filtrat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im HV in eine Kühlfalle destilliert. Man erhielt 287 mg (75 % d.Th.) Destillat, das zu 99,6 % aus $ttc-CDT$ bestand.

X. $Ni(0)$ -Komplexe gespannter Olefine

1. Tris-trans-cycloocten-Ni

Zu 927 mg (4,2 mmol) $ttt-CDT-Ni$ gab man bei $-80^{\circ}C$ 2 ccm trans-Cycloocten^{*)} in 25 ccm Äther. Man ließ auf Raumtemperatur kommen. Dabei entfärbte sich die rote Lösung sehr schnell und farblose Kristallnadeln fielen aus. Anschließend kühlte man 30 Minuten auf

*) Von Herrn Dr. Rienäcker freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

-40°C ab. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet. Die Verbindung ist wenig löslich in Benzol und Äther.

Ausbeute: 1,4 g = 86 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
ttt-CDT-Ni

114,4 mg Substanz verbrauchten 29,1 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

Ber.: 15,1 % Ni

$C_{24}H_{42}Ni$ (389)

Gef.: 14,95 % Ni

2. Nickelkomplexe der Form (Olefin)₂Ni·PR₃

2.1. $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P \cdot Ni(C_7H_{10})_2$ aus Tris-bicyclohepten-Ni

In eine Lösung von 877 mg (2,58 mmol) Tris-bicyclohepten-Ni in 20 ccm Benzol wurde bei 0°C unter starkem Rühren eine Lösung von 1,2 g $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P$ in 30 ccm Benzol durch eine Glaskapillare ⁺⁾ innerhalb von 15 Minuten eingespritzt. Man rührte 15 Minuten bei Raumtemperatur weiter, zog das Benzol ab, gab wenig Äther zu und ließ 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Es waren farblose Kristalle ausgefallen, die abgesaugt und in Benzol gelöst wurden. Die benzolische Lösung filtrierte man über eine Tauchfritte. Das Filtrat wurde dann bis zu einem farblosen Öl eingeeengt und mit wenig Pentan aufgenommen. Man erhielt farblose Kristalle, die gut benzollöslich sind.

Ausbeute: 980 mg = 48,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
Tris-bicyclohepten-Ni.

⁺⁾ Siehe S. 104

164,4 mg Substanz verbrauchten 20,75 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

Ber.: 7,48 % Ni
 $C_{50}H_{47}O_3PNi$ (785)
 Gef.: 7,4 % Ni

Das 1H -NMR-Spektrum (s.S. 56) stimmt mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

2.2. Umsetzungen von $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$ mit Bicyclohepten bzw. dimerem Cyclopentadien

2.2.1 $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(C_7H_{10})_2$

3,88 g (4,5 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$ und 1,8 g Bicyclohepten in 50 ccm Benzol ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur reagieren. Die Farbe der Lösung hellte sich langsam auf. Man destillierte das Benzol ab und gab 10 ccm Äther zu. Es fielen fast farblose Kristalle aus, die mit wenig Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

104,4 mg Substanz verbrauchten 25,4 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

Ber.: 11,1 % Ni
 $C_{32}H_{53}PNi$ (527)
 Gef.: 10,6 % Ni

2.2.2. $(C_6H_{11})_3P \cdot Ni(C_{10}H_{12})_2$

2,32 g (2,7 mmol) $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT \cdot C_6H_6$ und 6 ccm $C_{10}H_{12}$ in 50 ccm Benzol ließ man 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Farbe der Lösung hatte sich dann stark aufgehellt. Man destillierte 40 ccm Benzol ab, gab 10 ccm Äther zu und ließ bei $0^\circ C$ stehen. Es fielen farblose Kristalle aus, die nach 1 Stunde abgesaugt, mit 2×5 ccm Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 850 mg = 52 % d.Th., bezogen auf eingesetzten
CDT-Komplex

123,8 mg Substanz verbrauchten 19,75 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

606,7 mg (1,01 mmol) Substanz absorbierten 66 Nccm CO (Ber. für
Ni : CO = 1:3 68 Nccm CO) und ergaben 235 mg reines $C_{10}H_{12}$.

$C_{38}H_{57}PNi$ (603)	Ber.: 9,74 % Ni	44 % $C_{10}H_{12}$
	Gef.: 9,4 % Ni	39 % $C_{10}H_{12}$

3. Nickelkomplexe der Form $(PR_3)_2Ni$ -Olefin

3.1. $[(o-C_6H_5-C_6H_4-O)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ aus Tris-bicyclohepten-Ni

909 mg (2,68 mmol) Tris-bicyclohepten-Ni und 2,8 g
 $(o-C_6H_5-C_6H_4-O)P$ in 40 ccm Benzol ließ man 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Anschließend destillierte man das Benzol ab und gab 8 ccm Pentan zu. Es fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther bei $0^\circ C$ gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 2,75 g = 84 % d.Th., bezogen auf eingesetztes
Tris(bicyclohepter)Ni

223,5 mg Substanz verbrauchten 17,9 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

$C_{79}H_{64}O_6P_2Ni$ (1230) Ber.: 4,77 % Ni
Gef.: 4,7 % Ni

Das 1H -NMR-Spektrum (s.S.56) stimmt mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

3.2. Umsetzungen von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und

$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ttt-CDT-C_6H_6$ mit gespannten Olefinen

3.2.1. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_{10}$ aus $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und

Bicyclohepten

3,29 g (5,4 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und 1,1 g Bicyclohepten in 60 ccm Benzol wurden 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es war deutliche Äthylenentwicklung zu beobachten. Man destillierte das Benzol ab, gab 5 ccm Äther zu und ließ 1 Stunde bei $0^\circ C$ stehen. Es fielen orange Kristalle aus, die abgesaugt, mit 5ccm Äther gewaschen und 2 Stunden im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist löslich in Benzol, weniger in Äther.

Ausbeute: 3,2 g = 89 % d.Th., bezogen auf eingesetzten Äthylenkomplex

241,6 mg Substanz verbrauchten 35,3 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,586 mg Ni)

1,308 g Substanz in 47,6 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,23^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Ni}$ (677)	Ber.: 8,67 % Ni	M = 677
	Gef.: 8,6 % Ni	M = 610

Das ^1H -NMR-Spektrum (s.S. 56) stimmt mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

3.2.2. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_7\text{H}_8$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_2\text{H}_4$
und Bicycloheptadien

2,33 g (3,8 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_2\text{H}_4$ wurden in 10 ccm Bicycloheptadien 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es war deutliche Äthylenentwicklung zu beobachten. Anschließend wurde das Bicycloheptadien abdestilliert, etwas Äther und Pentan zugegeben und mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_7\text{H}_{10}$ angeimpft. Es fielen orange Kristalle aus, die schnell abgesaugt, mit Äther bei 0°C gewaschen und im HV bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Die Verbindung ist gut benzollöslich.

218,7 mg Substanz verbrauchten 31,8 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,586 mg Ni)

$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Ni}$ (675)	Ber.: 8,70 % Ni
	Gef.: 8,5 % Ni

^1H -NMR-Spektrum siehe S. 56.

3.2.3. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_7H_8-Ni [P(C_6H_5)_3]_2$ aus $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$
und Bicycloheptadien

1,2 g (1,97 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ wurden mit 0,4 ccm Bicycloheptadien in 30 ccm Äther bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten war alles in Lösung gegangen. Bald fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist in Benzol schlecht löslich.

139,7 mg Substanz verbrauchten 21,75 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

Ber.: 9,31 % Ni

$C_{79}H_{68}P_4Ni_2$ (1259)

Gef.: 9,15 % Ni

3.2.4. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_{10}H_{12}$ aus $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und
dimerem Cyclopentadien

6,13 g (10 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_2H_4$ und 5 ccm dimeres Cyclopentadien in 50 ccm Benzol ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur reagieren. Unter Äthylenentwicklung ging der Ausgangskomplex in Lösung. Dann wurden das Benzol abdestilliert, 5 ccm Äther zugegeben und die Verbindung portionsweise mit Pentan ausgefällt. Die Verbindung löst sich sehr gut in Benzol und Äther.

220,5 mg Substanz verbrauchten 30,75 ccm Komplexon-III-Lösung
(1 ccm = 0,587 mg Ni).

1,796 g (2,51 mmol) Substanz absorbierten 116 Nccm CO (Ber. für Ni : CO = 1:2 112,5 Nccm CO) und ergaben 290 mg reines $C_{10}H_{12}$.

1,39 g Substanz in 48,8 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,22^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Ni}$ (715)	Ber.:	8,2 % Ni	18,5 % $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	M = 715
	Gef.:	8,2 % Ni	16,2 % $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	M = 660

Das ^1H -NMR-Spektrum (s.S.56) stimmt mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

3.2.5. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-t-C}_8\text{H}_{14}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_2\text{H}_4$
und trans-Cycloocten

1,7 g (2,78 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_2\text{H}_4$ und 0,55 ccm trans-Cycloocten in 20 ccm Benzol ließ man 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Nachdem die Äthylenentwicklung beendet war, destillierte man das Benzol ab. Dabei fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden. Die Verbindung ist schlecht löslich in Benzol und Äther.

115,6 mg Substanz verbrauchten 16,7 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni)

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Ni}$ (693)	Ber.:	8,47 % Ni
	Gef.:	8,5 % Ni

3.2.6. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-C}_7\text{H}_{10}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$
und Bicyclohepten

2,3 g (2,68 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ und 350 mg Bicyclohepten in 40 ccm Benzol ließ man 10 Minuten bei Raumtemperatur

stehen. Anschließend wurde das Benzol abdestilliert und bei 0°C etwas Äther zugegeben. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Die Verbindung ist wenig löslich in Benzol.

Ausbeute: 1,2 g = 63 % d.Th., bezogen auf eingesetzten CDT-Komplex

117,7 mg Substanz verbrauchten 16,35 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni)

1,2 g Substanz in 47,9 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0,19^{\circ}\text{C}$.

	Ber.:	8,24 % Ni	M = 713
$\text{C}_{43}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Ni}$ (713)	Gef.:	8,15 % Ni	M = 675

XI. Umsetzungen von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-CDT}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ bzw. COD
=====

1. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$

970 mg (1,24 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ und 700 mg (2,5 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ in 50 ccm Benzol ließ man 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde das Benzol abdestilliert und etwas Äther zugegeben. Es fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

136,2 mg Substanz verbrauchten 17,6 ccm Komplexon-III-Lösung (1 ccm = 0,587 mg Ni)

	Ber.:	7,52 % Ni
$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{P}_2\text{Ni}$ (781)	Gef.:	7,6 % Ni

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$ identisch, d.h. es ist zu keiner Umsetzung gekommen.

2. $(\text{COD})_2\text{Ni}$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ und COD

2,62 g (3,06 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ und 2,5 ccm COD in ca. 50 ccm Benzol ließ man 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die zunächst dunkelrote Lösung wurde gelb. Beim Abdestillieren des Benzols fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 500 mg = 60 % d.Th., bezogen auf eingesetzten

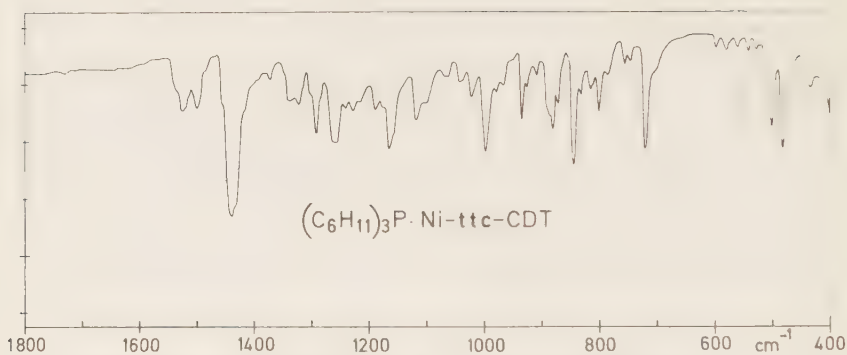
CDT-Komplex

240 mg Substanz verbrauchten 85,5 ccm Komplexon-III-Lösung

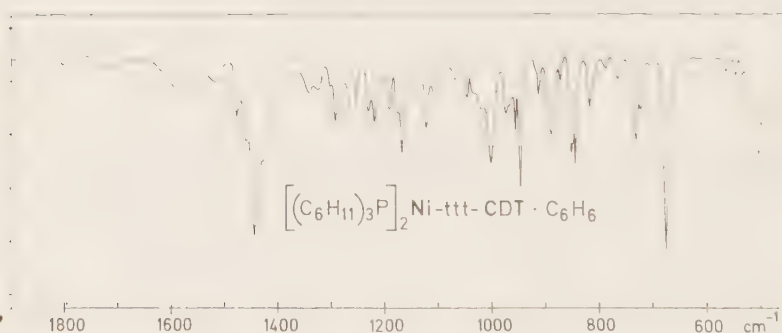
(1 ccm = 0,587 mg Ni)

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (275)	Ber.: 21,3 % Ni
	Gef.: 20,9 % Ni

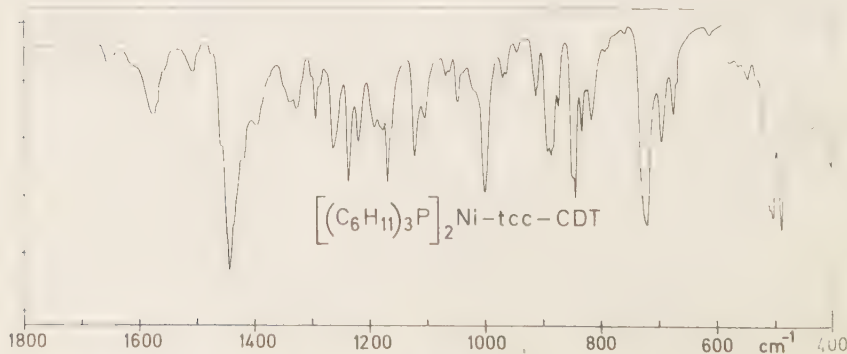
Spektrenanhang



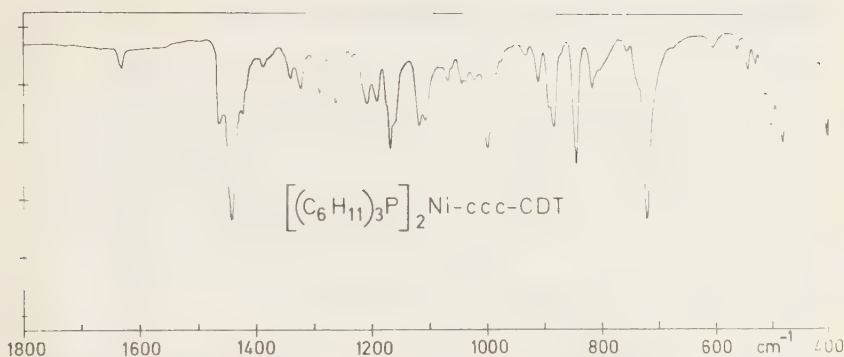
a) IR-Spektrum (KBr) des $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P} \cdot \text{Ni-ttc-CDT}$



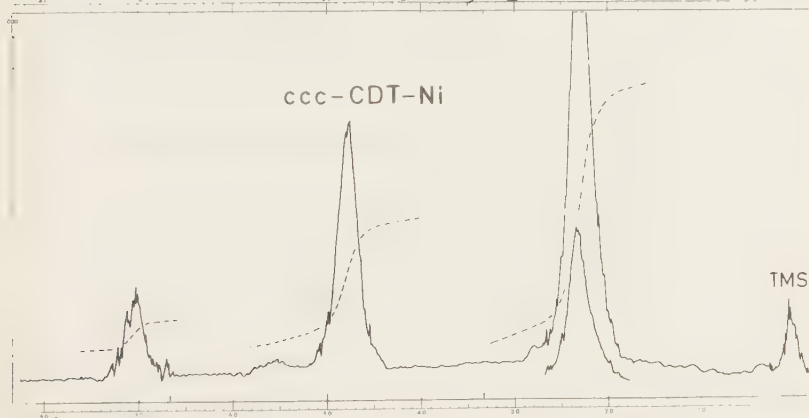
b) IR-Spektrum (KBr) des $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-ttt-CDT} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$



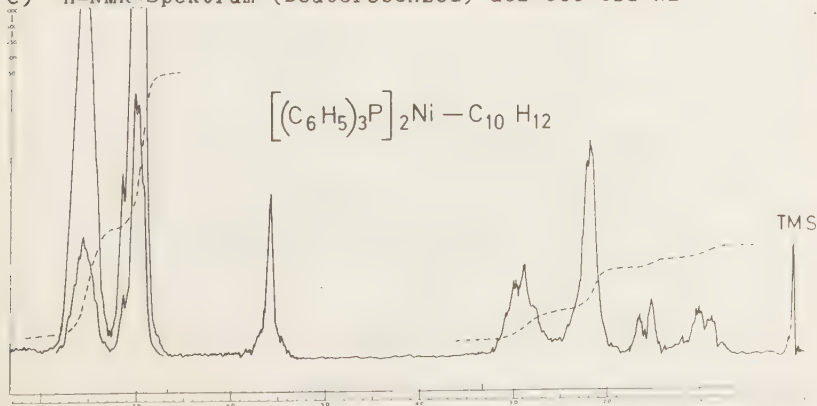
c) IR-Spektrum (KBr) des $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni-tcc-CDT}$



d) IR-Spektrum (KBr) des $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni-ccc-CDT$



e) 1H -NMR-Spektrum (Deuterobenzol) des ccc-CDT-Ni



f) 1H -NMR-Spektrum (Deuterobenzol) des $[(C_6H_5)_3P]_2Ni-C_{10}H_{12}$

L i t e r a t u r

=====

- 1.) G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957)
- 2.) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke
Makromolekulare Chem. 69, 18-40 (1963)
- 3.) G. Wilke, E.W. Müller und M. Kröner
Angew. Chem. 73, 33 (1961)
- 4.) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. 699, 1-23 (1966)
- 5.) H. Dierks und H. Dietrich
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 122, 1 (1965)
- 6.) H. Dietrich und H. Schmidt
Naturwissenschaften 52, 301 (1965)
- 7.) G. Allegra und J.W. Bassi,
C.A. 58, 12031 (1963)
- 8.) G. Wilke, M. Kröner und B. Bogdanovic
Angew. Chem. 73, 755 (1961)
- 9.) K.G. Untch und D.J. Martin
J. Amer. chem. Soc. 87, 3518 (1965)
- 10.) D. Walter und G. Wilke, unveröffentlicht
- 11.) a) G. Wilke und G. Herrmann
Angew. Chem. 74, 693 (1962)
b) G. Herrmann, Dissertation, Aachen 1963

- 12.) G.I. Bullen, R. Nason und P. Pauling
Nature 189, 291 (1961)
- 13.) J.P. Fackler, J. Amer.chem.Soc. 84, 24 (1962)
- 14.) L.S. Meriwether und M.L. Fiene
J.Amer.Chem.Soc. 81, 4200 (1959)
- 15.) A.Yamamoto und G. Wilke, unveröffentlicht
- 16.) P. Heimbach und G. Wilke, unveröffentlicht
- 17.) a.) G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10-20 (1963)
b.) B. Bogdanovic, Dissertation, Aachen 1962
- 18.) P. Heimbach, unveröffentlicht
- 19.) a.) R. Pettit, J.Amer.Chem-Soc. 81, 1266 (1959)
b.) M.A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson
J.Chem.Soc. 1961, 2037
- 20.) E.W. Abel, M.A. Bennet und G. Wilkinson
J.Chem.Soc. 1959, 3178
- 21.) G.N. Schrauzer und H. Thyret
Z.Naturforsch. 17b, 73 (1962)
- 22.) J.G. Traynham, J.Org.Chem. 26, 4694 (1961)
- 23.) a.) M.A. Bennet, Chem. Reviews 62, 615 (1962)
b.) J.Chatt und L.M. Venanzi, J.Chem.Soc. 1957, 4735
- 24.) Fischer und Werner, Metal- π -Complexes (1966), 84

- 25.) a.) J.W. Irvine and G. Wilkinson
Science 113, 742 (1951)
b.) G. Wilkinson, J.Amer.Chem-Soc. 73, 5501 (1951);
Z.Naturforsch. 96, 446 (1954)
- 26.) M.J.S. Dewar, Bull.Soc.chim.France 18, C71 (1951)
- 27.) J. Chatt und L.A. Duncanson
J.Chem.Soc. 1953, 2939
- 28.) J. Chatt, L.A.Duncanson und L.M. Venanzi
J.Chem.Soc. 1955, 4456
- 29.) Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967)
- 30.) S.Meyerson, J.D.Mc. Collum und P.N. Rylander
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1401 (1961)
- 31.) F.P.Cossing, A.W. Tickner und W.A.Bryce
J.Chem.Physics 19, 1254 (1951)
- 32.) K. Stich, G. Rotzler und T. Reichstein
Helv.chim.Acta 42, 1480 (1959)
- 33.) P.G. Wilkinson und H.L. Johnston
J.Chem.Physics 18, 190 (1950)
- 34.) C.D. Cook et al., Chem. Commun. 1967, 426
- 35.) P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 604 (1966)
- 36.) V. Prelog, K. Schenker und H.M. Günthard
Helv.chim.Acta 35, 1602 (1952)
- 37.) R. Traunmüller und O.E.Polansky, unveröffentlicht

L e b e n s l a u f

Am 15.12.1941 wurde ich als älterer Sohn des Chemikers Prof. Dr. Heinz Jonas und seiner Ehefrau Ruth, geb. Girsch, in Köln-Riehl geboren. Von Ostern 1948 bis 1952 besuchte ich die Evangelische Knabenschule in Leverkusen Wiesdorf. 1952 bestand ich die Aufnahmeprüfung für die Sexta am Carl-Duisberg-Gymnasium in Leverkusen und machte dort im Frühjahr 1961 das Abitur.

Im Sommersemester 1961 begann ich an der Universität Bonn das Chemiestudium. Im Juni 1963 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Mai 1965 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Von Mai 1965 bis Februar 1966 fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Goerdeler in Bonn eine Diplomarbeit an.

Seit März 1966 bin ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr mit meiner Doktorarbeit beschäftigt.

